



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2007137120/15, 09.03.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.03.2006(30) Конвенционный приоритет:
09.03.2005 IT MI2005A000373(43) Дата публикации заявки: **20.04.2009**(45) Опубликовано: **27.07.2010** Бюл. № 21(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 62017 A1, 01.01.1942. SU 676642 A1, 30.07.1979. US 4276147 A, 30.06.1981. US 20030000848 A1, 02.01.2003. WO 03038155 A1, 08.05.2003. GB 1457511 A, 01.12.1976.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **09.10.2007**(86) Заявка РСТ:
EP 2006/002191 (09.03.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/094814 (14.09.2006)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову,
рег.№ 595**

(72) Автор(ы):

**МОЯНА Корrado (IT),
БУОНЕРБА Лука (IT),
РОССИ Паоло (IT)**

(73) Патентообладатель(и):

ИНДУСТРИЕ ДЕ НОРА С.П.А. (IT)

(54) ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к цилиндрическим электродам для выделения газа (варианты), к процессу электроосаждения металла, содержащему анодное выделение кислорода на данных электродах, к процессу обработки воды, содержащему анодное выделение кислорода, озона или хлора на данных электродах, и к способам реактивации цилиндрического электрода (варианты). Сущность изобретения заключается в том, что электрод для выделения газа содержит

проводящую цилиндрическую сердцевину и легко отделяемый и заменяемый конструктивный элемент, который представляет собой металлический лист или сетку, прикрепленные к сердцевине снаружи и находящиеся в электрическом контакте с ней. Причем металлический лист или сетка могут представлять собой гофрированный лист, завернутый сам на себя и сваренный вдоль двух противоположных боковых сторон с образованием таким образом цилиндра с исходным диаметром, меньшим, чем диаметр

сердцевины, и с усилием надетый на нее. Технический результат заключается в облегчении процесса нанесения или восстановления каталитического покрытия, в

снижении времени, требуемого для восстановления каталитической активности электродов, и в снижении капитальных затрат. 6 н. и 9 з.п. ф-лы, 5 ил.

R U 2 3 9 5 6 2 8 C 2

R U 2 3 9 5 6 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C25B 11/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007137120/15, 09.03.2006**

(24) Effective date for property rights:
09.03.2006

(30) Priority:
09.03.2005 IT MI2005A000373

(43) Application published: **20.04.2009**

(45) Date of publication: **27.07.2010 Bull. 21**

(85) Commencement of national phase: **09.10.2007**

(86) PCT application:
EP 2006/002191 (09.03.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/094814 (14.09.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595**

(72) Inventor(s):

**MOJaNA Korrado (IT),
BUONERBA Luka (IT),
ROSSI Paolo (IT)**

(73) Proprietor(s):

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)

(54) CYLINDER ELECTRODE

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention refers to cylinder electrodes for liberation of gas (versions), to process of electric sedimentation of metal consisting in anode liberation of oxygen on said electrodes, to process of water treatment consisting in anode liberation of oxygen, ozone or chlorine on said electrodes and to procedures of reactivation of cylinder electrode (versions). The electrode for gas liberation consists of conducting cylinder core and easily detached and replaced structure component

corresponding to a metal sheet or mesh attached to the core from outside and electrically contacting the core. Also the metal sheet or mesh can correspond to a corrugated sheet wrapped onto itself and welded along both opposite sides thus forming a cylinder with primary diametre smaller, than diametre of the core and tightly put on it.

EFFECT: simplification of applying or reduction of catalyst coating, reduced time required for reduction of catalyst activity of electrodes and reduced capital expenditures.

15 cl, 5 dwg, 1 ex

RU 2 395 628 C2

RU 2 395 628 C2

Предпосылки создания изобретения

Изобретение относится к электроду цилиндрической геометрической формы для электромеханических процессов, в частности к цилиндрическому электроду, состоящему из центрального металлического проводника с поверхностной каталитической активацией.

Уровень техники

Использование электродов цилиндрической геометрической формы известно во многих разделах электрохимии; цилиндрические электроды, в большинстве случаев концентрически расположенные внутри полых цилиндрических противозлектродов, в настоящее время используются при электролизе (US 20030010639), электролизе воды (DE 19636171), производстве озона (JP 2001198574) и других применениях. Тем не менее, наиболее важные процессы, в которых используются геометрические электродные формы цилиндрического типа, по большей части коаксиальные, представляют собой извлечение металлов из водных растворов (см., например, US 6451183 или DE 19749445) и обработку сточных вод (промышленных стоков, городских стоков и других) для придания им питьевого качества или их очистки от различных загрязнителей (например, US 5635040). Цилиндрические геометрические формы, особенно при малогабаритных электрохимических ячейках, дают существенные преимущества, особенно с точки зрения распределения текучей среды. В зависимости от рассматриваемого процесса цилиндрические электроды могут представлять собой как аноды, так и катоды; в большинстве случаев такие электроды являются пригодными для реакций выделения газа, например катодного выделения водорода или анодного выделения кислорода, озона или хлора. Реакции газовой выделенной, в частности, анодные реакции, должны катализироваться для того, чтобы они протекали с достаточной эффективностью; поэтому цилиндрические электроды согласно уровню техники состоят из металлической цилиндрической проводящей подложки (в случае анодов обычно титановой или изготовленной из другого вентильного металла), покрытой катализаторами, обычно на основе оксидов металлов, зависящих от типа выделяемого газа и требуемого потенциала, как широко известно. Процесс нанесения каталитического покрытия на цилиндрическую подложку предусматривает «окрашивание» последней предшественником и последующую конверсию этого предшественника посредством высокотемпературной термообработки (350-700°C). Такое окрашивание металлических электродов растворами предшественников предпочтительно осуществляют с помощью процессов электростатического напыления; цилиндрическая геометрическая форма в данном случае является менее благоприятной, чем плоская, с точки зрения однородности нанесения. Более того, каталитические покрытия обладают ограниченным сроком службы (ориентировочно от 1 до 5 лет, в зависимости от применения). Как только исходное покрытие выработано, оно должно быть полностью удалено механическими средствами и восстановлено (регенерировано); операция по удалению покрытия является особо затруднительной для цилиндрических геометрических форм, особенно для цилиндрических форм малых размеров. В любом случае, продолжительное время, требуемое для восстановления каталитической активности электродов, приводит к нежелательным ограничениям в эксплуатации установки, приводя, с другой стороны, к временному прерыванию производства, к превышению размера всей установки для обеспечения запланированной циклической реактивации электродов или к необходимости хранения заметного количества сменных электродов, что является очень обременительным решением с точки зрения капитальных затрат.

Поэтому задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить цилиндрический электрод для электрохимических процессов, преодолевающий ограничения уровня техники. Согласно другому аспекту изобретения задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить цилиндрический электрод, обеспечивающий повышенную легкость нанесения или восстановления каталитического покрытия. Согласно еще одному аспекту задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить улучшенный способ каталитической реактивации цилиндрического электрода с точки зрения эффективности управления процессом. Эти и другие задачи будут разъяснены в последующем описании, которое является иллюстрацией изобретения и не ограничивает его объем.

Изобретение

Согласно первому аспекту изобретение относится к электроду для выделения газа, содержащему действующую в качестве токоприемника проводящую сердцевину, к которой снаружи прикреплен отделяемый конструктивный элемент, например сетка или сплошной, перфорированный или растянутый лист, выполненный из проводящего материала. В очень предпочтительном варианте воплощения этот отделяемый конструктивный элемент снабжен каталитическим покрытием и образует активный элемент электрода. Электродная геометрия по изобретению особенно подходит к конструкции анодов для выделения кислорода, озона или хлора в электрометаллургических процессах или процессах обработки воды. В данном случае проводящую цилиндрическую сердцевину преимущественно выполняют из вентильного металла, в наиболее типичном случае - титана. Цилиндрическая сердцевина может иметь любой размер, наиболее типичный диаметр составляет между 1 и 25 см, в зависимости от применения. Отделяемый конструктивный элемент предпочтительно представляет собой металлические сетку или лист, который(ая) может быть преимущественно выполнен(а) из того же самого материала, что и проводящая сердцевина, предпочтительно - с толщиной, составляющей между 0,3 и 0,8 мм, хотя равным образом возможны и другие толщины.

Согласно второму аспекту изобретение относится к способу реактивации цилиндрического анода с выработанным каталитическим покрытием, содержащему наложение отделяемого конструктивного элемента, снабженного каталитическим покрытием снаружи него.

Изобретение можно будет лучше понять, если обратиться к нижеследующим фигурам, которые имеют только разъясняющее назначение.

Краткое описание фигур

На фиг.1А-С показан первый вариант воплощения электрода по изобретению; на фиг. 1А показаны цилиндрическая проводящая сердцевина и металлические лист или сетка в виде отдельных конструктивных элементов, на фиг.1В и 1С показаны те же самые конструктивные элементы в собранном состоянии соответственно на виде сверху и на виде сбоку.

На фиг.2А-В показан второй вариант воплощения электрода по изобретению; на фиг.2А показаны металлические лист или сетка, приваренные вдоль образующей проводящей сердцевины, а на фиг.2В - те же металлические лист или сетка, смотанные вокруг проводящей сердцевины и закрепленные сварочными точками.

Подробное описание фигур

На фиг.1А-С показан первый вариант воплощения электрода по изобретению; в частности, на фиг.1А показан вид сверху цилиндрического проводника (100), который может состоять из металлического стержня или полого цилиндра, например, из титана

или, в случае катода, из нержавеющей стали. Цилиндрический проводник (100), который будет действовать как проводящая цилиндрическая сердцевина уже собранного электрода по изобретению, может также представлять собой цилиндрический электрод согласно уровню техники, например электрод, имеющий

5

выработанное каталитическое покрытие. Позиция (200) обозначает вид сверху гофрированного металлического свернутого листа, который смыкается сам с собой и сварен таким образом, что он образует гофрированный цилиндр, снабженный поверхностным каталитическим покрытием, по меньшей мере, на внешней поверхности. На этой фигуре гофры гофрированного листа представлены не в реальном масштабе, а сильно увеличены для лучшего понимания чертежа. В менее предпочтительном варианте воплощения лист (200) можно заменить гофрированной сеткой эквивалентной геометрической формы. Диаметр свернутого в цилиндр листа (200) немного меньше, чем диаметр проводящей сердцевины (100), но гофрированная геометрия такова, чтобы придать ей определенную гибкость, вследствие чего ее можно с усилием надеть на саму сердцевину. Гибкость является более высокой у гофрированных листов с пониженной толщиной (обычно 0,5 мм, во многих случаях составляющей между 0,3 и 1 мм). На фиг.2В показаны эти две детали на виде сверху после сборки: после надевания гофрированного листа (200) эти две детали могут быть дополнительно скреплены посредством сварочных точек (не показаны). На фиг.1С показан вид сбоку той же самой сборки. Как можно видеть, в частности, из фиг.1В по сравнению с каталитической активацией, получаемой непосредственно на цилиндрическом проводнике, использование гофрированного листа имеет очевидное преимущество, состоящее в осязательном увеличении активной поверхности. Более того, после выработки каталитического покрытия лист (200) может быть легко удален и заменен другим предварительно активированным листом непосредственно на месте, с минимальными продолжительностями остановки и с единственной необходимостью в наличии хранящихся на месте активированных листов, а не набора укомплектованных электродов. Таким образом, также можно снизить расходы на обработку материала в случае регенерации.

10

15

20

25

30

35

40

На фиг.2А-В показан второй предпочтительный вариант воплощения изобретения; в частности, на фиг.2А показан цилиндрический проводник (101), который также в данном случае может состоять из металлического стержня или полого цилиндра, например, из титана или другого вентильного металла в случае анода или из никеля или нержавеющей стали в случае катода. Также в данном случае цилиндрический проводник (101) может представлять собой цилиндрический электрод согласно уровню техники, например электрод с выработанным каталитическим покрытием.

45

50

Позиция (201) обозначает сетку, снабженную каталитическим покрытием, приваренную «флагом» вдоль образующей цилиндрического проводника (101); на этой фигуре показан стык этих двух деталей в виде непрерывного сварного шва (300), например, получаемого с помощью лазера, но также возможны различные типы сварки, такие как точечная сварка. Сетка (201) может быть также заменена растянутым или перфорированным листом или, в менее предпочтительном варианте воплощения, сплошным листом. Фиг.2В показывает, как на последующем этапе сетку (201) отгибают так, чтобы она окружала цилиндрическую сердцевину, и сваривают саму с собой посредством точечных сварных швов (301) после перекрывания друг с другом противоположных краев. В менее предпочтительном варианте воплощения сетка (201) может иметь неперекрывающиеся края, каждый из которых приварен к проводящей сердцевине (101); точечную сварку (301) можно

также заменить другим типом крепления, например сваркой непрерывным швом. Также, в данном случае соответствующая геометрия сетки (201) может обеспечить существенное увеличение активной поверхности полученного электрода по сравнению с прямой активацией цилиндрического проводника; более того, металлическая сетка (201), прикрепленная к цилиндрической сердцевине (101) снаружи, может быть легко снята при исчерпании каталитической активации и заменена новой сеткой.

Пример

Титановый цилиндрический анод для ячейки, используемой в трубчатых электролизерах электроосаждения меди, раскрытых в патенте США № 6451183, состоящий из титанового полого цилиндра толщиной 15 см, был активирован покрытием на основе оксидов титана и тантала (общим количеством 16 г/м^2) поверх промежуточного слоя на основе оксидов титана и тантала, как известно из уровня техники. Анод был подвергнут стандартному испытанию на выделение кислорода в 5%-ном серноуксильном растворе при температуре 25°C и при плотности тока 500 А/м^2 . В ходе восьмичасового испытания было выявлено стабильное напряжение в 3,30 В (электрод согласно уровню техники).

Электрод согласно изобретению приготовили с использованием идентичного титанового стержня без каталитической активации, к которому прикрепили титановую сетку толщиной 0,5 мм, активированную тем же самым составом, что и предыдущий образец согласно уровню техники, используя конфигурацию, показанную на фиг.2; таким образом, активированная сетка была сначала закреплена вдоль образующей цилиндра путем сварки непрерывным швом, затем свернута вокруг самой себя и закреплена посредством трех сварочных точек.

Электрод был подвергнут такому же самому испытанию на выделение кислорода, что и предыдущий образец, при идентичных условиях процесса. В ходе восьмичасового испытания было выявлено стабильное напряжение в 2,90 В (электрод согласно изобретению).

Таким образом, было показано, как электрод согласно изобретению, помимо преодоления недостатков уровня техники, в основном связанных с реактивацией выработанных цилиндрических электродов каким-либо очень практичным образом, также способен, вероятно, из-за большей открытой поверхности, работать при повышенном энергетическом КПД (пониженном напряжении), соответствующем большему ожидаемому сроку службы.

Как совершенно очевидно специалистам в данной области техники, изобретение может быть реализовано на практике с использованием других вариантов или модификаций, отличающихся от вышеприведенных примеров.

Предыдущее описание не предназначено для ограничения изобретения, которое можно использовать в соответствии с различными вариантами воплощения без отклонения от его объема, и его рамки однозначно определены прилагаемой формулой изобретения.

На протяжении всего описания и формулы настоящей заявки термин «содержать» и его варианты, такие как «содержащий» и «содержит», не означают исключение присутствия других элементов или добавок.

Формула изобретения

1. Электрод для выделения газа, содержащий проводящую цилиндрическую сердцевину и металлические лист или сетку, прикрепленные к ней снаружи и в электрическом контакте с ней, причем упомянутые металлические лист или сетка

представляют собой гофрированный лист, завернутый сам на себя и сваренный вдоль двух противоположных боковых сторон с образованием таким образом цилиндра с исходным диаметром, меньшим, чем диаметр упомянутой цилиндрической сердцевины, и с усилием надетый на нее.

5 2. Электрод по п.1, в котором упомянутый гофрированный лист, свернутый в цилиндр и надетый на упомянутую проводящую сердцевину, прикреплен к упомянутой проводящей сердцевине посредством сварочных точек.

10 3. Электрод по п.1, в котором упомянутый гофрированный лист имеет толщину, составляющую между 0,3 и 1 мм.

15 4. Электрод для выделения газа, содержащий проводящую цилиндрическую сердцевину и металлические лист или сетку, прикрепленные к ней снаружи и в электрическом контакте с ней, причем одна боковая сторона упомянутых металлических листа или сетки приварена к упомянутой цилиндрической сердцевине вдоль ее образующей, и упомянутые лист или сетка свернуты вокруг упомянутой проводящей сердцевины.

5. Электрод по п.4, в котором упомянутые металлические лист или сетка имеют толщину, составляющую между 0,3 и 1 мм.

20 6. Электрод по п.1, в котором упомянутая проводящая цилиндрическая сердцевина выполнена из титана или другого вентильного металла.

7. Электрод по п.1, в котором упомянутая цилиндрическая сердцевина имеет диаметр, составляющий между 1 и 25 см.

25 8. Электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутые металлические лист или сетка активированы каталитическим покрытием для выделения хлора, озона или кислорода.

30 9. Электрод по любому из пп.1-7, в котором упомянутые металлические лист или сетка активированы каталитическим покрытием для выделения кислорода при высоком перенапряжении.

10. Процесс электроосаждения металла, содержащий анодное выделение кислорода на электроде по любому из предыдущих пунктов.

11. Процесс обработки воды, содержащий анодное выделение кислорода, озона или хлора на электроде по любому из пп.1-9.

35 12. Способ реактивации цилиндрического электрода с выработанным каталитическим покрытием, содержащий надевание на него гофрированного листа, завернутого самого на себя и сваренного вдоль двух противоположных боковых сторон с образованием таким образом цилиндра, причем упомянутый гофрированный лист снабжен каталитическим покрытием.

40 13. Способ по п.12, в котором упомянутый гофрированный лист, завернутый сам на себя, образует цилиндр с меньшим диаметром, чем диаметр цилиндрического электрода.

45 14. Способ по любому из пп.12 или 13, дополнительно содержащий прикрепление упомянутого гофрированного листа к цилиндрическому электроду посредством сварочных точек.

50 15. Способ реактивации цилиндрического электрода с выработанным каталитическим покрытием, содержащий приваривание вдоль его образующей края металлических листа или сетки, снабженных каталитическим покрытием, и свертывание упомянутых металлических листа или сетки вокруг цилиндрического электрода, с необязательным прикреплением противоположного края упомянутых металлических листа или сетки к упомянутому приваренному краю и/или

упомянутому цилиндрическому электроду посредством сварочных точек.

5

10

15

20

25

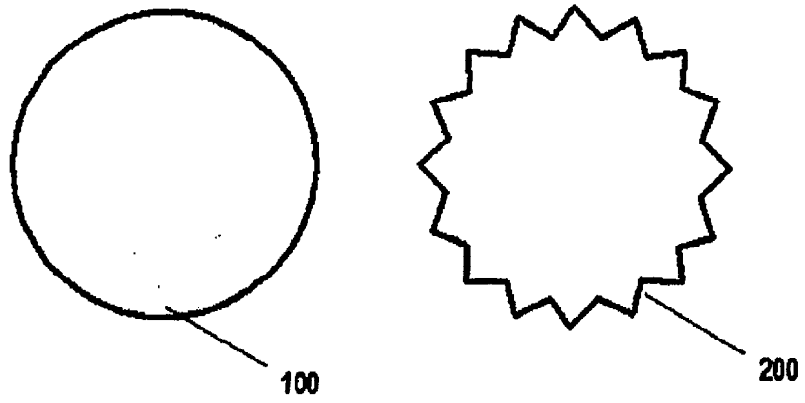
30

35

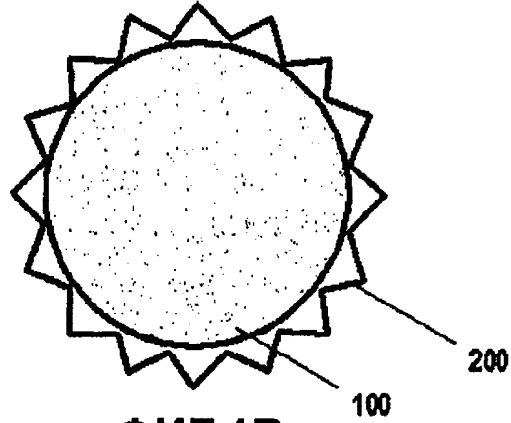
40

45

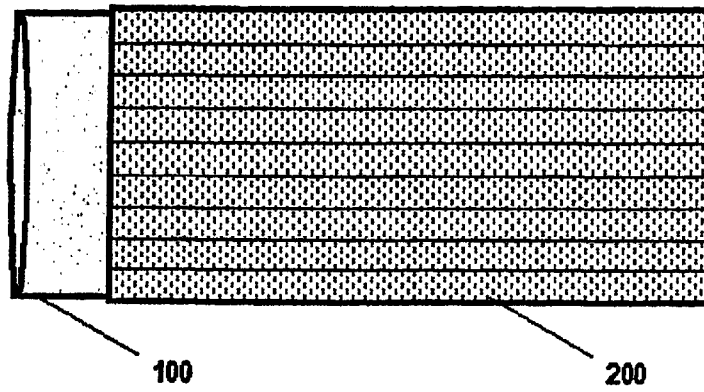
50



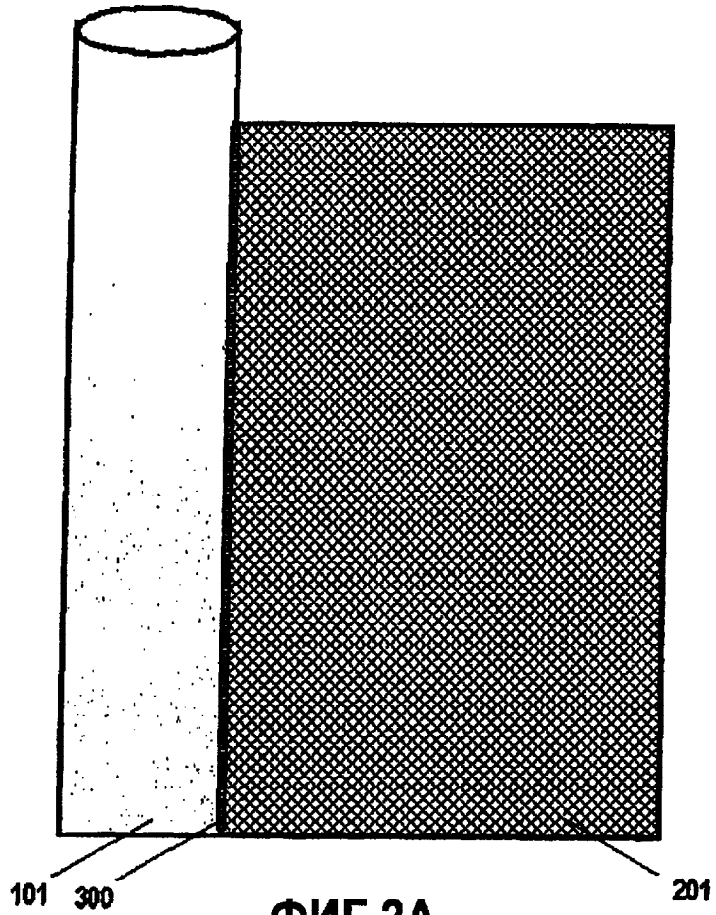
ФИГ.1А



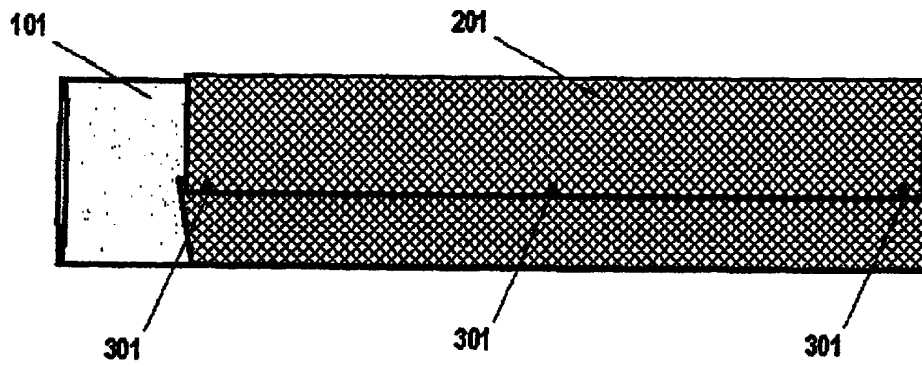
ФИГ.1В



ФИГ.1С



ФИГ.2А



ФИГ.2В