

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/18

H01M 8/04 C25B 15/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99810393.4

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1171340C

[22] 申请日 1999.7.2 [21] 申请号 99810393.4

[30] 优先权

[32] 1998.7.13 [33] GB [31] 9815173.1

[86] 国际申请 PCT/GB1999/002103 1999.7.2

[87] 国际公布 WO2000/003448 英 2000.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 专利权人 里珍西斯技术有限公司

地址 英国韦尔特郡

[72] 发明人 P·J·莫里西 P·J·米切尔

S·E·马勒

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

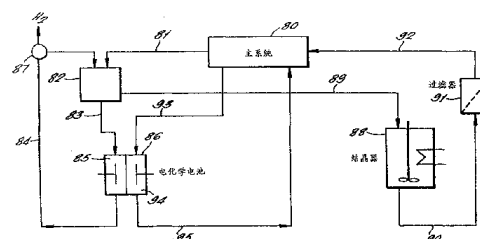
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 6 页

[54] 发明名称 电解液中硫酸根离子的脱除方法

[57] 摘要

一种用于脱除电化学氧化还原体系中电解液的硫酸根离子的方法，其中所述电解液包括一种卤素，和其中该硫酸根离子属于一种污染物或干扰物，该方法包括该步骤(i)通过卤素的电化学还原过程来增加电解液中卤化物的浓度，(ii)使电解液中硫酸盐结晶出来，(iii)分离电解液与结晶硫酸盐。也披露了一种用于能量储存及/或功率输出的电化学方法包括按照上述方法脱出电解液中硫酸根离子的步骤。



- 1、一种用于脱除电化学氧化还原体系的电解液中硫酸根离子的方法，其中所述电解液包括一种卤素而且其中硫酸根离子是一种污染物或干扰物，该方法包括如下步骤：
 - (i) 通过卤素的电化学还原，增加电解液中卤化物的浓度，
 - (ii) 从电解液中使硫酸盐结晶出来，
 - (iii) 分离电解液与结晶硫酸盐。
- 2、按照权利要求1的方法，其中该卤化物浓度增加到至少 4M。
- 3、按照权利要求2的方法，其中该卤化物浓度增加到至少 5M。
- 4、按照权利要求3的方法，其中该卤化物浓度增加到至少 6M。
- 5、按照权利要求1的方法，其中在步骤(ii)之前或期间向该电解液中加入一种硫酸盐的晶种。
- 6、按照权利要求1的方法，其中在步骤(i)后调节电解液的 pH 值。
- 7、按照权利要求6方法，其中调节电解液的 pH 值至大于 1。
- 8、按照按照权利要求7的方法，其中调节电解液的 pH 值至大于或等于 7。
- 9、按照权利要求6的方法，其中通过水的电化学还原形成氢氧离子来调节 pH 值。
- 10、按照权利要求1的方法，其中在步骤(ii)之前及/或期间冷却电解液。
- 11、按照权利要求10的方法，其中在步骤(ii)之前及/或期间冷却电解液至温度在 0 - 20℃的范围。
- 12、按照权利要求11的方法，其中在步骤(ii)之前及/或期间冷却电解液至温度在 5-15℃的范围。
- 13、按照权利要求12的方法，其中在步骤(ii)之前及/或期间冷却该电解液至温度在 10 - 15℃范围。
- 14、按照权利要求1的方法，其中步骤(iii)中硫酸盐的脱除是通过过滤或利用水力旋流分离器或离心机完成的。
- 15、按照权利要求14的方法，其中残留硫酸盐是用水洗涤的，然后将水返回电解液。

16、按照权利要求 15 方法，其中水的温度在 0-15 °C 范围。

17、按照权利要求 1 的方法，其中硫酸盐是一种碱金属硫酸盐。

18、按照权利要求 17 的方法，其中硫酸盐是硫酸钠。

19、按照权利要求 1-18 之任一项的方法，其中电解液是用色
5 谱技术或硫酸钡沉淀测定方法来监控电解液中硫酸盐的浓度。

20、按照权利要求 1 的方法，其中该电解液是一种卤素/卤化物
-硫化物/多硫化物的电化学氧化还原体系的卤素/卤化物电解液，
步骤(i)是部分或全部通过所述体系的正常放电周期而完成的。

21、按照权利要求 1 的方法，其中该电解液是卤素/卤化物-硫
10 化物/多硫化物电化学氧化还原体系的卤素/卤化物电解液，所述步
骤(i)在外电化学氧化还原体系中进行，以使电解液中的卤化物浓
度实际上达到最大。

22、按照权利要求 21 的方法，其中所述电解液是在所述体系放
电周期接近结束时从电解液主流中移出的。

15 23、按照权利要求 22 的方法，其中电解液的卤素浓度通过卤素
/卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系的放电周期已降低
到 0.1 至 0.5M 的范围。

24、按照权利要求 22 的方法，其中电解液的卤素浓度通过卤
素/卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系的放电周期已降
20 低到 0.2M 的数值。

25、按照权利要求 22 的方法，其中提供给外界电化学电池阴极
电解液室的电解液是一种硫化物/多硫化物的电解液，或来自步骤
(iii)的电解液，或是直接取自电化学氧化还原体系的卤素/卤化物
电解液。

25 26、一种用于能量储存及/或功率传输的电化学的方法，包括如
下步骤：

(i)保持并循环全液体系中的电解液流，其中活性组分在单个电
池或在重复结构电池组中完全可溶，各电池有一内装一种惰性正电
极的正电室，和一内装一种惰性负电极的负电室，该二室通过一种
30 离子交换膜彼此分隔，在功率传输期间在各电池负电室中循环的电
解液含硫化物，而在功率传输期间在正电室中循环的电解液含作为
氧化剂的溴，

(ii) 通过电解液自各室到储罐的循环，恢复或补充正电室和负电室中的电解液，储罐内电解液体积大于单室体积，用以在一个比单室单独体积所允许的更长的放电周期内持续传输功率，和

(iii) 按照权利要求 1 的方法处理含有作为氧化剂的溴的电解液
5 流，以除去电解液物流中的硫酸根离子。

电解液中硫酸根离子的脱除方法

技术领域

本发明涉及一种脱除硫酸根离子的方法,尤其涉及脱除含干扰物或不理想卤根离子的电解液流中硫酸根离子的方法。

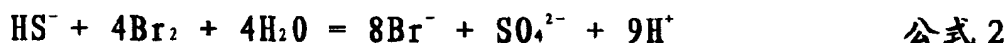
技术背景

US-A-4485154 披露了一种可充电的阴离子活性氧化还原体系,利用半电池中的硫化物/多硫化物的反应和另一半电池中的碘/多碘化物、氯/氯化物或溴/溴化物的反应。此二半电池中用阳离子交换膜隔开。

例如,对于该溴/溴化物-硫化物/多硫化物体系,涉及的总化学反应是:



电化学反应分别发生,但与溴和硫的反应相关。当放电时,薄膜的正电侧发生溴反应,而薄膜的负电侧发生硫反应。反应自左至右地进行,而金属离子由薄膜负电侧流至薄膜的正电侧,形成电回路。当充电时,反应自右至左地进行,金属离子从薄膜正电侧流至薄膜负电侧,形成电回路。在电池连续循环过程中,阴离子扩散通过该薄膜。因此,虽然采用了阳离子选择性交换膜,但硫化物离子从硫化物/多硫化物电解液中扩散进入溴/溴化物电解液内,按照以下反应过程通过溴使它们氧化,形成硫酸根离子。



发生此反应是不利的,因为溴/溴化物电解液中存在硫酸根离子会导致硫酸盐沉淀。这种沉淀物能引起设备生垢,电解液管堵塞和电极污染。在上述体系中,钠离子常作为反离子(counter-ions)从而在这种情况下使硫酸钠沉淀。

本领域已知有许多脱除溶液中硫酸根离子或防止其沉淀为盐的方法。

氯碱工业采用被称为“清洗”的方法,其中溶液被直接稀释,以防止硫酸盐达到其溶解度的极限和从溶液中沉淀析出。但这种方法不适宜于目前的方法,因为电解液要被反复使用很多次,而在氯碱工艺中,它可能仅被循环几次。

另一种选择是加入可溶性氢氧化钡和过滤所得的很难溶于水溶液

中的硫酸钡沉淀。这个方法有钡盐非常昂贵和其毒性引起环境处理问题。此外,如果电解液中可溶钡加入过多,则它会通过在薄膜的阳离子结合基团(通常磺酸基)上的取代,对阳离子交换膜产生不利影响,引起后来电阻率增加。添加可溶钙盐,如氯化钙,过滤所得硫酸钙沉淀,也是可能的。钙盐价格比钡盐低廉,且又不造成与钡相关的环境危害。但是,硫酸钙比硫酸钡易溶解约 1200 倍,从而增加了对薄膜破坏的危险,并使该方法对减低硫酸盐浓度的不太有效。US 4747917 披露了一种添加盐水中可溶的钙盐至盐水溶液中的方法,以降低硫酸根离子浓度。

10 另一种用于脱除硫酸盐的可能性是,利用能选择性地脱除硫酸根离子的阴离子交换树脂。这些阴离子交换树脂利用如溴根或氯根离子交换硫酸根离子。但是,这些树脂昂贵,且目前它们也不是非常有选择性的,除脱出硫酸根离子之外,也可能脱出溴根离子。它们也要求定期再生,是一种成本很高的处理方法。US 4556463 提出了在将溶液返回电池之前利用阴离子交换介质脱出硫酸根离子的方法。

15 US 4586993 提出了利用添加钙盐形成硫酸钙沉淀物,再利用如上所述离子交换柱的方法。

US 5587083 披露了一种纳(米)级过滤方法,用于选择性的脱除水溶液中多价离子。但是,如同离子交换树脂一样,其选择性不理想,过程中仍然损失相当大量的溴化物。

20 另一种可能脱除硫酸根离子的方法是硫酸盐如硫酸钠的结晶和分离。EP 498919 披露了冷冻和结晶结合的方法,并利用系统中盐水再循环方法,使盐水成为电解液,减少排放盐水中硫酸根离子。DE 3216418 披露了利用废盐水侧线馏分的冷却和冷冻,使溶液中硫酸钠结晶出来的方法。SU 1520012 披露了一种除去盐水中硫酸钠的方法,其中用碱处理盐水至 pH 7.5 - 9.0,并以 NaCl 进行饱和,使硫酸盐对氯化物的比例达到 1 : (3-6)。然后将其冷却至-20℃,并分离所得硫酸钠结晶。但是,已有技术所描述的结晶方法,全都涉及冷却被污染过的硫酸盐溶液,其费用相当大。

30 发明内容

本发明目的在于,提供涉及已有技术提出的一种脱除卤素/卤化物电解液中硫酸根离子的方法。

本发明进一步目的在于,提供一种从卤素/卤化物-硫化物/多硫化

物电化学氧化还原体系的卤素/卤化物电解液中脱除硫酸根离子的方法，而不中断所述体系正常运行，其中硫酸根离子在卤素/卤化物电解液中是一种干扰物或污染物。

因此，本发明提供一种脱除电化学氧化还原体系的电解液中硫酸根离子的方法，其中所述电解液包括一种卤素和其中硫酸根离子是一种污染物或干扰物，其方法包括步骤：

- (i) 通过卤素的电化学还原，增加电解液中卤化物浓度，
- (ii) 使电解液中的硫酸盐结晶出来，
- (iii) 分离电解液与结晶硫酸盐。

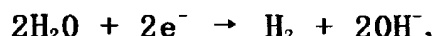
10 增加(i)步骤电解液中卤化物浓度，会使电解液中硫酸盐的溶解度降低，从而促进(ii)步骤中硫酸盐的结晶。

可达到的卤化物最高浓度取决于电解液中卤素含量，但是，优选地是，卤化物浓度增加到至少约 4M，优选约 5M，最优选约 6M。

15 优选地是，在步骤(i)后，在电解液中加入一种晶种。在晶种参与下，硫酸盐结晶为较大晶粒的硫酸盐，使之易于分离，并可洗涤至母液中无溴化物。在没有晶种的情况下，虽进行结晶，但它是通过自发成核而进行结晶的，合乎需要的较少，并形成了更难分离的较小结晶。此外，在没有晶种的情况下，结晶易于在设备表面上进行，引起生垢，而不是在电解液主体内进行，从而形成电解液中晶粒悬浮体。

20 优选地是，步骤(i)后，调节电解液的 pH。在含卤根离子的电解液中硫酸盐的溶解度取决于 pH，因此适当调节 pH 可使步骤(ii)中结晶过程更为有效。优选的是，调节 pH 值至大于 1。pH 大于 1 是优选的，因为低于此值，大量硫酸根离子会被质子化，形成更易溶的硫酸氢盐离子，从而降低了步骤(ii)的结晶过程效率。更优选地是，增加 pH 到大于或等于 7 的数值。优选使 pH 值增至大于或等于 7，因为这样会减弱电解液的腐蚀性能，从而使必须接触电解液的结晶器及其他设备破坏较小。

30 在本方法的一组优选实施方案中，在所有卤素在足以电化学还原电解液中水的电压下被还原成卤根离子后，可通过将所得电解液继续电化学还原方法来提高 pH。水的电化学还原可按照以下反应过程进行，导致如下 OH⁻离子生成的反应图解发生，从而增加电解液的 pH：



在另一实施方案中，在步骤(ii)之前及/或期间，冷却电解液至温度 0-20℃ 的范围，优选地是 5-15℃，最优选 10-15℃ 范围。冷却电解液可进一步降低硫酸盐的溶解度，促进它在步骤(ii)中的结晶。

5 冷却可通过标准热交换设备来完成。

步骤(ii)优选利用标准结晶罐进行。

步骤(iii)可通过过滤或利用一种水力旋流分离器或离心机来完成。在硫酸盐是硫酸钠时，结晶按生成十水合物进行，即 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。对于工艺用水平衡这是特别有利的。因为在结晶过程中水被脱出，这就可利用补充工艺电解液所必需的水来洗涤晶粒，使之无残留卤化钠。这起到使电解液中卤根离子损失减少至最小的作用。优选地是，洗涤晶粒所用的水是冷水，优选 0-15℃。这样可在洗涤过程中使硫酸钠的溶剂化减至最少。

15 在进一步实施方案中，本发明也包括一种可监控卤素/卤化物电解液中硫酸根离子浓度的方法。优选地是，这可通过色谱技术或硫酸钡沉淀测定法来完成。

对于本发明的一组特别优选实施方案，该方法用总卤素/卤化物电解液体积的一部分完成。此实施方案是优选的，因为它能保持主系统运行，同时进行硫酸盐脱除的过程。在此实施方案中，步骤(i)是通过基本完成卤素在外电化学氧化还原体系中的还原来实施或完成的，从而使总卤素/卤化物电解液体积中所述部分的卤化物浓度基本达到最大。当该方法用于使电化学氧化还原体系进行重复充电和放电周期时，此实施方案是特别优选的。这是因为，尽管最好卤化物浓度达到最大以使硫酸盐溶解度最小，但不全放出主系统里的电解液也是可取的，因为当充电和放电周期没完成时，主系统运行更有效。此外，最好结晶和分离步骤是在没有任何会造成环境忧虑的卤元素的情况下进行。为了保证卤素/卤化物电解液中存在的卤素还原完全，可能必需使它通过外电化学氧化还原体系许多次。

30 优选地是，移出的卤素/卤化物电解液量约为总卤素/卤化物电解液体积的 2% 以下。更优选地是，移出卤素/卤化物电解液数量在总卤素/卤化物电解液体积的 0.1-1% 范围。

如上和如 US 4485154 中所述，本发明方法可有利地用于从卤素/

卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系的含卤素/卤化物的电解液中脱除硫酸根离子。此时，步骤(1)可部分或完全通过所述体系的正常放电周期完成。在放电周期过程中，方程式 1 从左移动向右，因此在卤素/卤化物电解液中卤化物浓度增加。在采用移出部分卤素/卤化物电解液的方法，来脱除卤素/卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系的含卤素/卤化物电解液中的硫酸根离子时，优选在所述体系放电周期接近结束时，从卤素/卤化物电解液主流中移出所述卤素/卤化物电解液。此时，卤化物浓度已经接近其最大值，所以在外电池中必然还原较少。优选地是，在通过卤素/卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系放电周期使电解液卤素浓度已降至 0.1-0.5M 范围，更优选约 0.2M 的数值时，移出部分卤素/卤化物电解液。

对于本发明用于卤素/卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系作为主系统的场合，采用外电化学氧化还原电池，对所述外电池的阳极液室提供卤素/卤化物电解液，在其中以电化学方法使之还原，来提高卤化物浓度，可能是有利的。向所述外电池阴极电解液室提供的电解液的同一性对本发明并非关键。但是，在一组优选实施方案中，给阴极电解液室提供的电解液可以是一种硫化物/多硫化物电解液。在这个实施方案中，主系统的硫化物/多硫化物电解液也可在外电池内进行循环，从而免除另一半外电池采用单独来源的电解液的必要。

另外，在另一个优选实施方案中，供给阴极电解液室的电解液可包括源于本发明方法步骤(iii)的卤素/卤化物电解液。也就是说，将该脱过硫酸盐的卤素/卤化物的电解液返回该外电化学电池的阴极电解液室。这就导致一些卤化物又氧化返回成卤素，从而将其在返回主系统之前对卤素/卤化物电解液进行了部分再充电。

另外，在另一个优选实施方案中，对阴极电解液室提供的电解液可包括直接取自主系统的卤素/卤化物电解液。也就是说，将卤素/卤化物电解液自主系统抽出，并将其输送至外电化学电池的阴极电解液室中。这就导致一些卤化物又氧化为卤素，从而在将其返回主系统之前对卤素/卤化物电解液进行部分再充电。这对卤素/卤化物-硫化物/多硫化物电化学氧化还原体系是特别有利的，因为它有助于再平衡主系统内循环电解液的相对充电状态。

本发明在其范围内还包括用于能量储存及/或功率输出的一种电化学方法，包括步骤：

(i) 保持并循环在整个液体体系中的电解液流，其中活性组分在单一电池或重复结构的电池组中是完全可溶的，各电池有一个含惰性正电极的室(即正电室)和一个含惰性负电极的室(即负电室)，此二电室通过离子交换膜彼此分隔，功率输出过程中各电池的负电室中循环电解液含硫化物，和功率输出过程中在正电室中循环的电解液含溴作为氧化剂，

(ii) 通过电解液自各室到储罐的循环，恢复或补充正电和负电室中的电解液，其电解液体积大于单室体积，可在比单室最大体积单独所允许的更长的放电周期内持续输送功率，和

(iii) 处理含溴作为氧化剂的电解液流，以便移出电解液物流中的硫酸根离子。

优选地是，按照上述的定义方法处理含溴作为氧化剂的电解液物流，以便移出电解液物流中的硫酸根离子。

附图说明：现参考下述附图对本发明作进一步描述，其中：

图 1A 是一种基本电化学氧化还原电池的简图，其中硫化物/多硫化物的反应在电池的一半中进行，溴/溴化物的反应在电池另一半中进行；

图 1B 是利用图 1 A 体系的电池组示图；

图 2 是利用图 1A 电池的液流系统的方框图；

图 3 是用于实现本发明方法一种优选实施方案的设备流程图。

图 4 是用于实现本发明方法一种优选实施方案的设备流程图。

图 5 是用于实现本发明方法一种优选实施方案的设备流程图。

图 6 是用于实现本发明方法一种优选实施方案的设备流程图。

具体实施方式：图 1A 表明具有正电极 12、负电极 14 和一种由带磺酸官能团的碳氟聚合物形成的提供带电粒子的阳离子隔膜 16 的电池 10。该薄膜 16 起分隔电池 10 中正电侧和负电侧的作用，选择该薄膜是用来使溴自正电侧至负电侧的迁移减到最小和使 S^{2-} 离子自负电侧至正电侧的迁移减到最小。将 NaBr 水溶液 22 送至在正电极 12 和薄膜 16 之间形成的室 22 C 中，并将 Na_2S_x 水溶液 24 送至负电极 14 和薄膜 16 之间形成的室 24C 中。在另一个实施方案中，采用了比 Na_2S_x 溶液更易

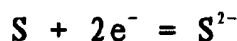
溶更贵的 K_2S_5 溶液。

当该电池处于放电过的状态时，电池室 22C 中有高达 6.0 摩尔浓度的 $NaBr$ 溶液，电池室 24C 中有 0.5 -1.5M 的 Na_2S_5 溶液。用 K_2S_5 可能摩尔浓度会更高。

- 5 当电池充电时， Na^+ 离子被输送通过阳离子膜 16，如图 1A 所示，从电池正电侧到负电侧。经溴阴离子在正电极的氧化而产生游离溴，并溶解为三溴或五溴阴离子。硫在该负电极被还原，而当充电进行完成时五硫化物的盐， Na_2S_5 ，最后变成单硫化物。在正电侧发生下述反应，



在负电侧发生下述反应，



- 薄膜隔开两电解液，防止了主体混合，也阻止了硫化物离子从负电侧至正电侧的迁移和 Br^- 及 Br_2 自正电侧到负电侧的迁移。硫化物离子的扩散导致库仑损失，并导致体系一些硫化物氧化为硫酸根离子。这
15 正是按照本发明方法那些所不需要的和要被脱出的硫酸根离子。

- 当输出功率时，该电池放电。在此作用过程中，在两电极处发生可逆反应。在正电侧电极 12，溴是被还原成 Br^- ，而在负电极， S^{2-} 离子被氧化为分子 S 。在负电极产生的电子形成电流通过负载。在正电极的
20 化学反应产生 1.06 - 1.09 伏特的电压，在负电极化学的反应产生 0.48-0.52 伏特的电压。综合化学反应使每一电池产生空载电路电压 1.54 至 1.61 伏特。

溴/硫耦合的能量密度受正电侧 Br_2 允许最大浓度的限制，但不受构成成分盐溶解度的限制，诸如 $NaBr$ 和 Na_2S_5 ，它们的溶解度都高。

- 25 在氧化/还原过程中，反应离子是往返于元素阶段的 S^{2-} 和 Br^- 。与它们相关的阳离子基本不参与能量产生过程。因此，要选择“方便”的阳离子。选择钠或钾是优选的。钠和钾化合物有很多，它们便宜而且溶解度高。锂和铵盐是也可选择，但成本较高。

- 图 1B 说明一种以电路串联和流体平行连接的多电池组 20。在全部
30 电池室 22C、24C 中(其 22D，24D 两部分用实施例说明)，多中间电极 13 (各有正电极侧 12A 和负电极侧 14A) 和末端电极 12E (正电) 和 14E (负电) 彼此通过薄膜 16 和筛或网孔隔离件(22D、24D) 而隔开，

形成末端电池 C_{E1} 和 C_{E2} 和中间电池 C_M 的组合(一般 10-20 个; 但注意可容纳比此数更少和比此数更多的电池)。末端电极 12E (正电)和 14E(负电)具有被包裹其中的内导体 12F 和 14F(一般为铜网), 并通向外接头 12G、14G, 与外负荷(如经由控制电路(CONT)连接马达、驱动车辆的马达)或能源(如用于作为负载-调平装置时的公用电力网)连接。

图 2 说明一种自由流动系统, 一种利用了一个或多个电池或电池标组 20 的发电/储存体系。各电池 20 通过泵 26 及 28 接受 NaBr 及 Na_2S_5 溶液(分别为 22 及 24)的电解液。电解液 22 及 24 装在容器 32 及 34 中。罐 32, 34 可用替换装有新电解液的方法及/或经由管线 32R、34R 用为排出(卸除)废试剂而设的相应管线(未示出)从进料源再充入方法, 来置换罐 32 及 34, 补充新充电电解液。电解液 22 及 24 自罐 32 及 34 分别用泵 26 及 28 送入 22C 及 24C 各室。

图 3 说明一种自由流动系统, 其中经管线 43 及 44 自贮罐 41 及 42 对电池组 40 提供卤化物/卤素及多硫化物/硫化物电解液。被硫酸根离子污染的卤化物/卤素电解液, 可经由将其输送到收集罐 46 的管线 45 从主系统中移出。电解液中卤根离子浓度可采用经管线 48 将其输送至电化学电池 47 使电解液内的卤素还原成卤根离子的方法来提高。在所说明的实施方案中, 另一半电池的反应涉及硫化物氧化为多硫化物, 并自储槽 42 经管线 49 补充此反应的电解液。将卸出的卤化物/卤素电解液经管线 50 放回罐 46 中。重复卤化物/卤素电解液通过电池 47 的行程, 直至该罐中基本所有的卤素均被还原, 使排放的卤化物/卤素电解液基本不存在卤素。

然后经管线 51 将排放的卤化物/卤素电解液转移至结晶器 52, 结晶器 52 可任选装备用于冷却该电解液的换热器 53。将所排放的卤化物电解液及悬浮硫酸盐晶粒经管线 54 转移至过滤器 55, 分出硫酸盐。然后可用冷水洗涤硫酸盐, 再将脱过硫酸盐的卤化物/卤素电解液经管线 56 返回储槽 41。

图 4 说明一种与图 3 相同的自由流动系统, 但其中没有管线 50 和 51, 而在这些位置上设有由电化学电池 47 直接通向结晶器 52 的管线 57。从而, 使卤化物/卤素电解液在转移至结晶器 52 之前不是通过储罐 46 及电化学电池 47 循环几次, 而是在其通至结晶器 52 路途上

仅一次通过电化学电池 47。

图 5 说明另一种自由流动系统，其中由贮罐 61 及 62 经管线 63 及 64 对电池组 60 提供卤化物/卤素电解液。从主系统可移出被硫酸根离子污染的卤化物/卤素电解液，经管线 65 输送到储罐 66。可通过
5 将电解液经管线 68 输送至电化学电池 67 的阳极液室，使电解液内的卤素电化还原成卤根离子的方法，来提高电解液的卤根离子浓度。然后，将排出的卤化物/卤素电解液经管线 69 转移至结晶器 70，结晶器 70 可任选装备换热器 71，冷却该电解液。将该卸出的卤化物电解液及悬浮硫酸盐晶粒经管线 72 转移至过滤器 73，脱出硫酸盐。然后
10 将脱过硫酸盐的卤化物/卤素电解液经管线 74 返回电化学电池 67 的阴极电解液室，其中在一次通过电化学电池 67 阳极液室时，利用还原卤素分子为卤根离子的相同电化学反应，使至少一部分存在的卤根离子氧化为卤素分子。然后，经管线 75 将部分加入及脱过硫酸盐的卤化物/卤素电解液返回至储槽 61 中。

图 6 说明用于本发明的另一种外电化氧化还原体系。在此体系中，经管线 81 将一部分被硫酸根离子污染的卤化物/卤素电解液抽出主系统 80，并装在接受罐 82 中。然后，经管线 83 及 84 将此电解液穿过外电化电池 86 的阳极液室 85 加以循环，直到电解液中基本全部卤素被还原成卤根离子为止。当该电流密度下降时(从而显示卤素
20 至卤化物的转化基本完成)，提高施加于电池 86 的电压达到足以使电解液中的水还原产生 H_2 气及 OH^- 离子的数值，从而提高卤化物/卤素电解液的 pH。脱除电解液中的水，进一步增加了卤根离子的浓度，从而减低了硫酸盐的溶解度，提高了硫酸盐结晶产率。阀门 87 用于放出 H_2 气。当 pH 值达到要求时，将电解液由接受罐 82 经管线 89 送至结
25 晶器 88。然后，经管线 90 将卤化物/卤素电解液输送通过过滤器 91，除去硫酸盐的晶粒，接着可将其经管线 92 返回主系统。穿过外电化电池的阴极电解液室的电解液一致性对本实施方案不关紧要。但是，当它用于卤素/卤化物-硫化物/多硫化物电化氧化还原体系时，穿过外电池阴极电解液室的电解液优选可以或者是从主系统抽
30 出的硫化物/多硫化物电解液，或是由主系统抽出的卤素/卤化物电解液，或者是在其返回主系统前已按本发明加以处理过的脱过硫酸盐的卤素/卤化物电解液。图 6 所示的实施方案仅仅说明电解液是由主系

统经管线 93 抽出，经该外电化学电池阴极电解液室 94 抽出，及经管线 95 返回主系统。

现按照下述实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1

- 5 在一电化学电池中，一半装入 5 升硫化物-多硫化物的电解液(开始，0.75M Na_2S_5)，另一半装入 5 升溴-溴化物的电解液(开始，5M NaBr)。在两月期间内，进行九次循环进料及排料，在此期间溴-溴化物电解液中硫酸盐的浓度从 300 毫摩尔提高到 700 毫摩尔以上。在最后周期，使溴-溴化物电解液完全放出，以使溴化物浓度达到最大。
- 10 在室温下静置几小时之后，溴-溴化物电解液中形成小结晶。接着过滤三升该溶液，收集沉淀物 52 克。利用离子色层分析法分析产物，发现产物含 54%的硫酸钠十水合物，26%的溴化钠及 20%的水。

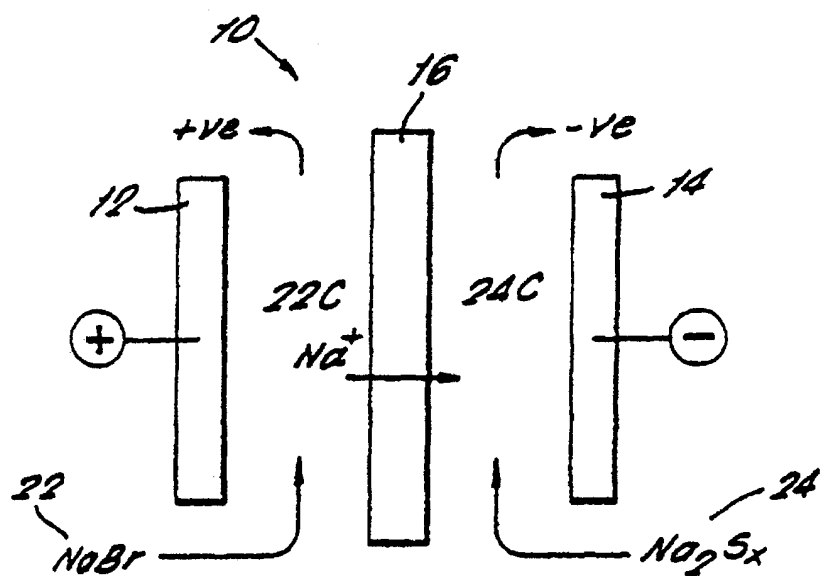


图 1A

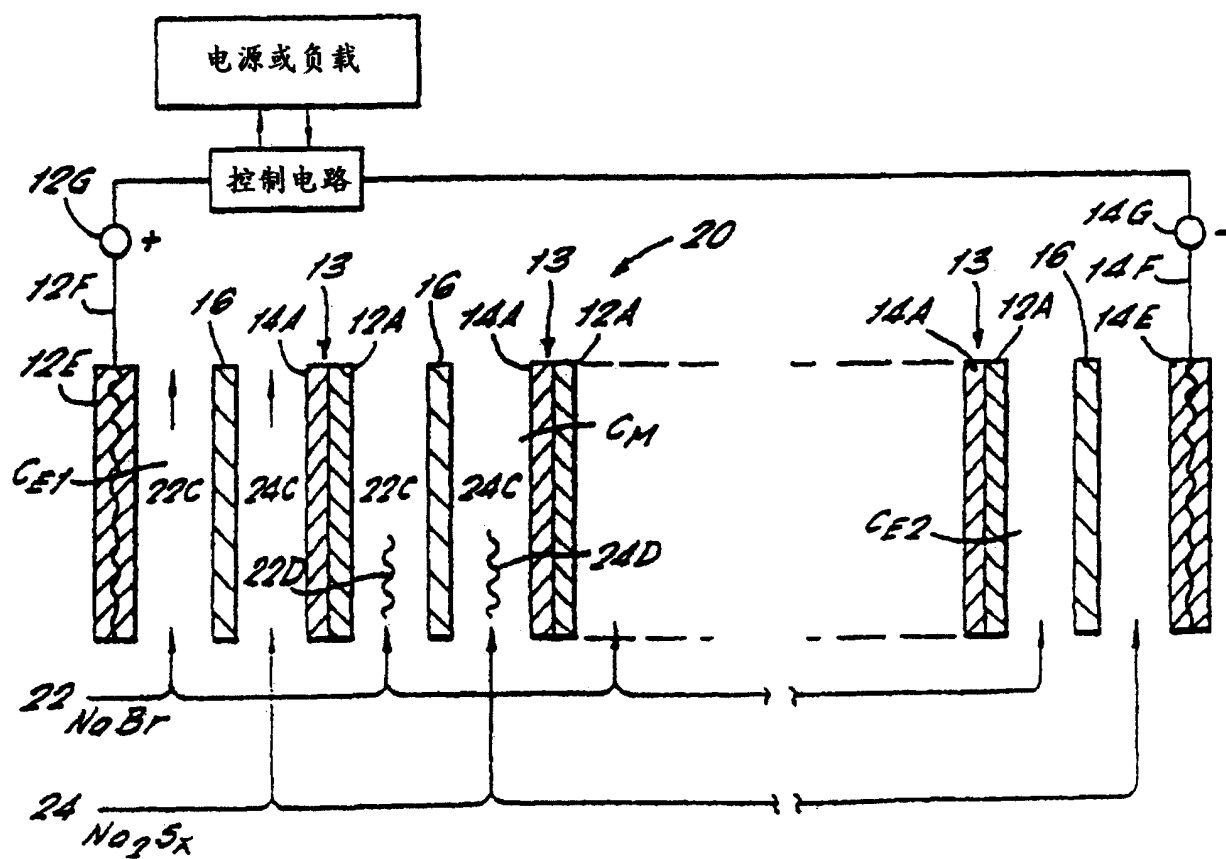


图 1B

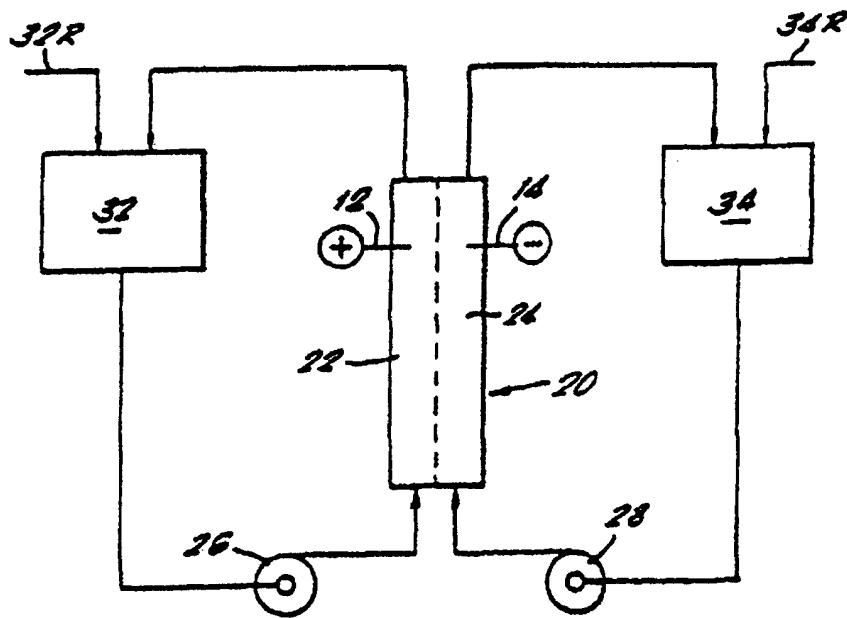


图 2

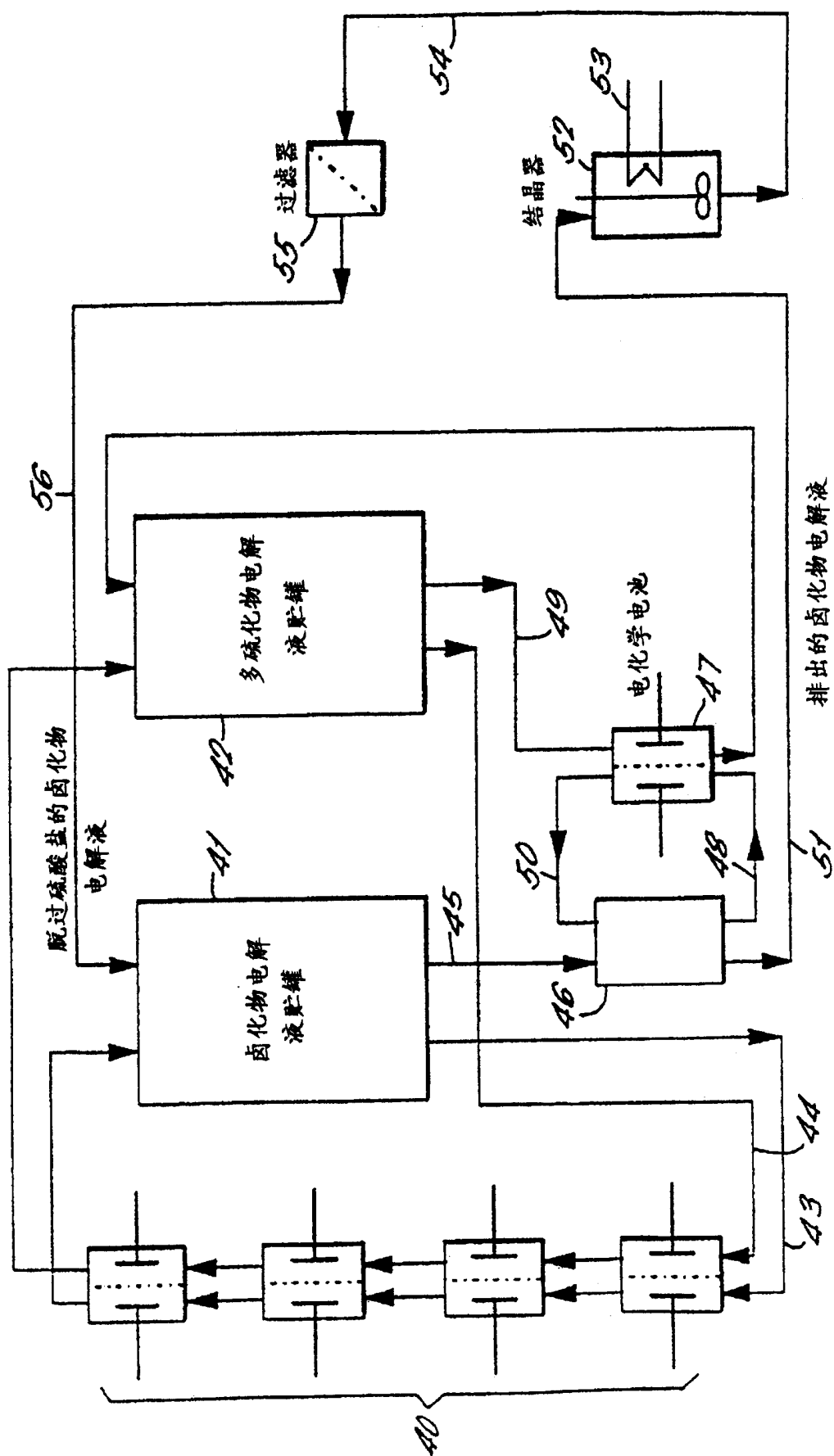


图 3

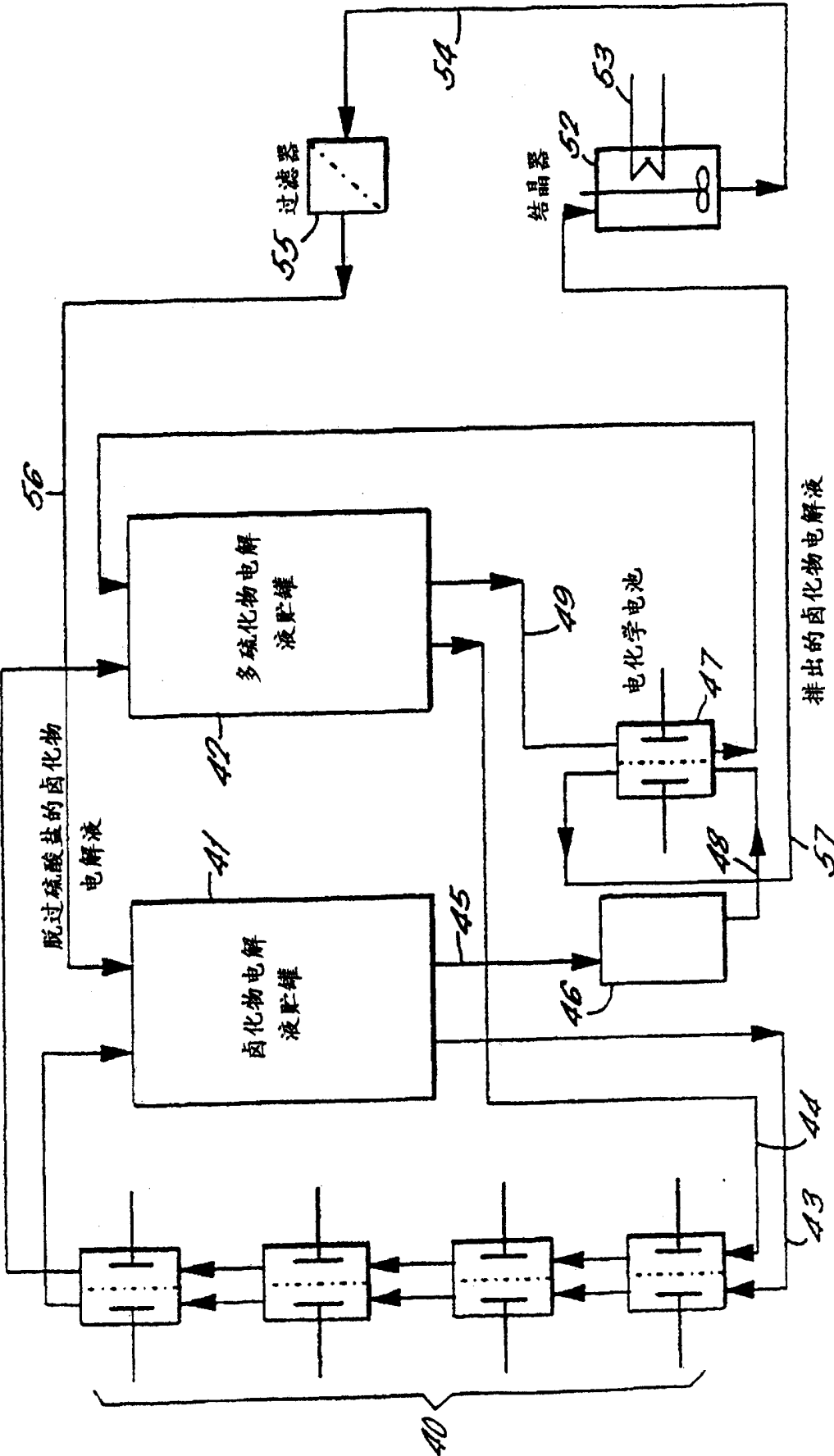


图 4

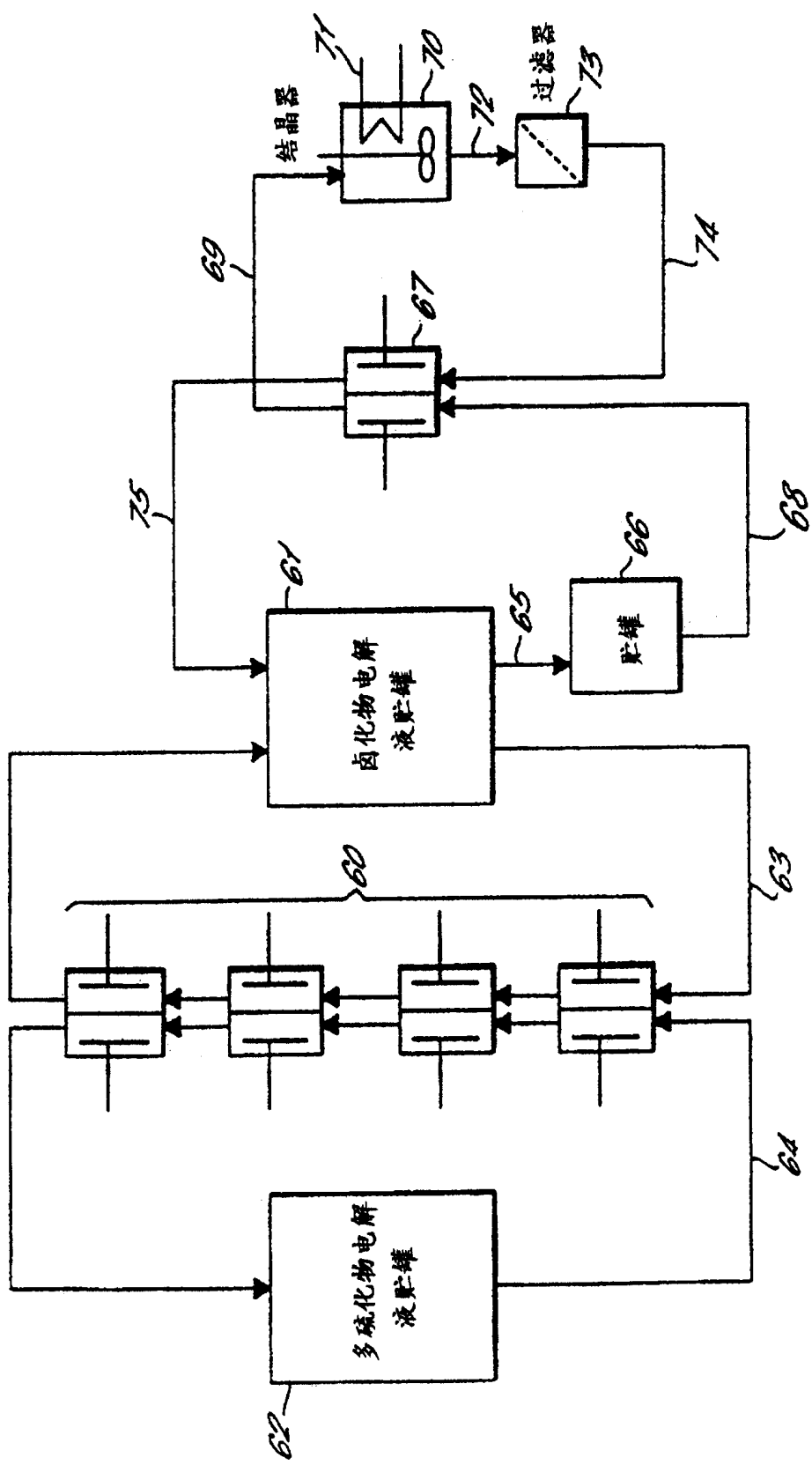


图5

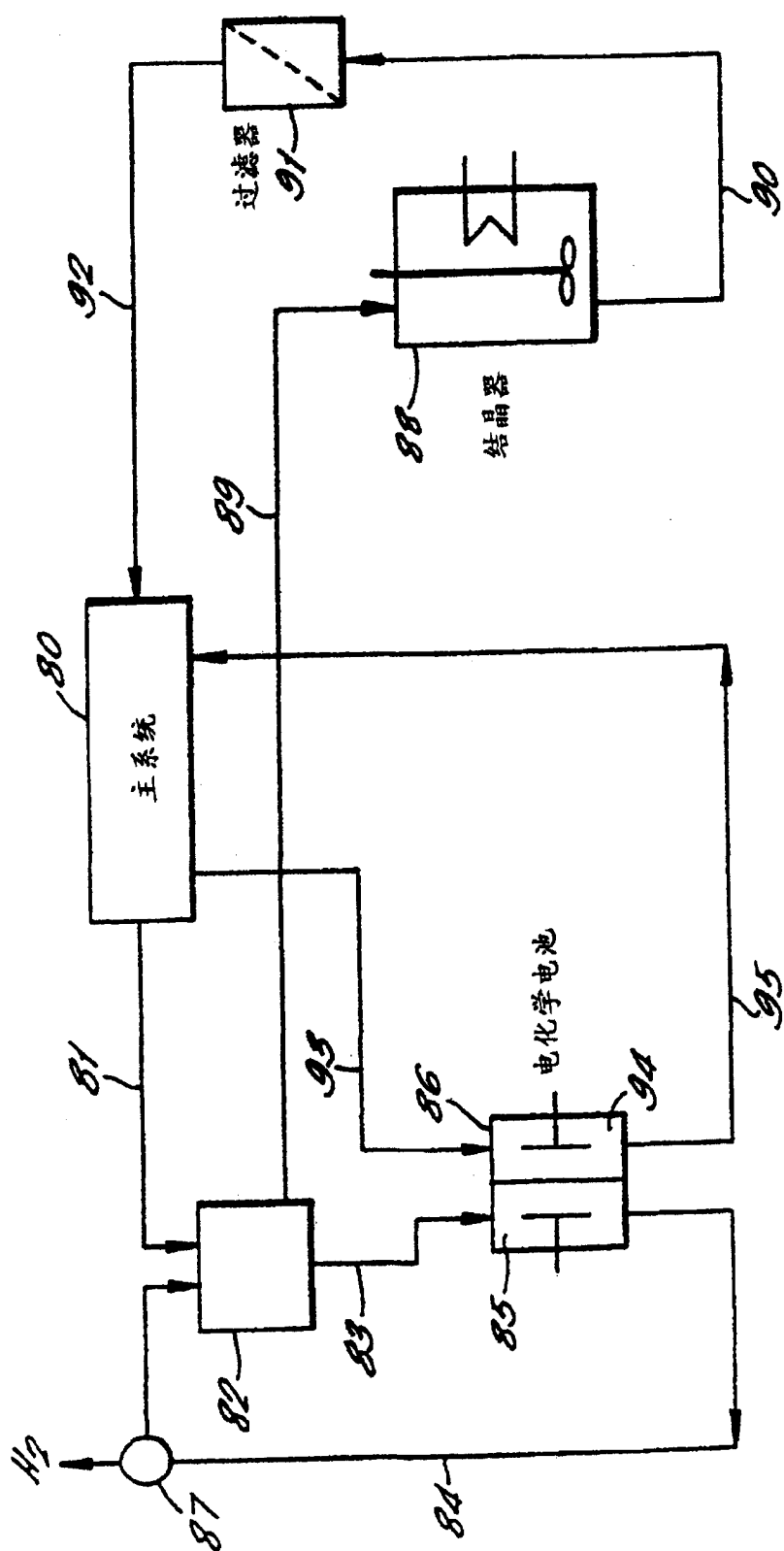


图 6