

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580018399.5

[51] Int. Cl.

C25B 1/28 (2006.01)

C25B 9/20 (2006.01)

C25B 9/06 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年2月24日

[11] 授权公告号 CN 100591805C

[22] 申请日 2005.6.3

[21] 申请号 200580018399.5

[30] 优先权

[32] 2004.6.5 [33] DE [31] 102004027623.4

[86] 国际申请 PCT/EP2005/006008 2005.6.3

[87] 国际公布 WO2005/121408 德 2005.12.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.5

[73] 专利权人 德国赛引发剂有限及两合公司

地址 德国普拉赫

[72] 发明人 W·斯尔勒 H-J·克拉莫

H-J·弗斯特

[56] 参考文献

CN 1196761 A 1998.10.21

US 6533916 B1 2003.3.18

DE 19948184 A1 2001.5.3

DE 10015209 A1 2001.10.11

DE 20005681 U1 2000.7.27

审查员 尹会燕

[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

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

在水溶液中制备过氧二硫酸盐的方法

[57] 摘要

本发明描述了制备或再生过氧二硫酸和其盐的方法，其通过在金刚石涂覆的电极处由包含硫酸和/或金属硫酸盐的水溶液的电解而不加入促进剂进行，其中使用双极硅电极，该电极在一侧由金刚石涂覆和其未涂覆的硅背侧用作阴极。

1. 制备过氧二硫酸和/或其盐的方法，其通过在金刚石涂覆的电极处由硫酸和/或选自锌、镍、铁、碱金属、碱土金属的硫酸盐或硫酸铵的硫酸盐的水溶液的电解进行，而不加入促进剂，其特征在于使用双极硅电极，该电极在一侧由掺杂的金刚石涂覆，其未涂覆的硅背侧用作阴极。

2. 权利要求1的方法，其特征在于在未分隔的电解槽中进行电解。

3. 权利要求1的方法，其特征在于在通过离子交换膜或多孔隔膜分隔的电解槽中进行电解。

4. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于由阀金属构成，并具有电流输入导线的经金刚石涂覆的阳极用作边缘阳极。

5. 权利要求4的方法，其特征在于所述的阀金属为钽。

6. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于不锈钢、哈斯特洛伊耐蚀镍基合金、铂、浸渍石墨或在一侧上金属化的硅用于具有电流输入导线的边缘阴极。

7. 权利要求4的方法，其特征在于不锈钢、哈斯特洛伊耐蚀镍基合金、铂、浸渍石墨或在一侧上金属化的硅用于具有电流输入导线的边缘阴极。

8. 权利要求5的方法，其特征在于不锈钢、哈斯特洛伊耐蚀镍基合金、铂、浸渍石墨或在一侧上金属化的硅用于具有电流输入导线的边缘阴极。

9. 权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于在电解槽内部并联电连接多个由双极电极和具有电流输入导线的边缘电极装配的电极堆叠片。

10. 权利要求4的方法，其特征在于在电解槽内部并联电连接多个由双极电极和具有电流输入导线的边缘电极装配的电极堆叠片。

11. 权利要求5的方法，其特征在于在电解槽内部并联电连接多个由双极电极和具有电流输入导线的边缘电极装配的电极堆叠片。

12. 权利要求 6 的方法，其特征在于在电解槽内部并联电连接多个由双极电极和具有电流输入导线的边缘电极装配的电极堆叠片。

13. 双极未分隔或分隔电解槽，其装配有用于权利要求 1-12 中任一项的方法中的双极硅电极，该电极在一侧由掺杂的金刚石涂覆，其未涂覆的硅背侧用作阴极。

在水溶液中制备过氧二硫酸盐的方法

技术领域

本发明涉及由包含硫酸和/或金属硫酸盐的水溶液的电解制备或再生过氧二硫酸及其盐的方法。在此使用的术语“金属硫酸盐”除了包括金属如锌、镍或铁的硫酸盐以外，还包括碱金属和碱土金属的硫酸盐或硫酸铵。例如，可以使用碱金属硫酸盐或碱土金属硫酸盐，优选碱金属硫酸盐或硫酸铵，作为金属硫酸盐。也可以使用各种金属硫酸盐，例如硫酸镁、硫酸锌或硫酸镍或硫酸铁的混合物，优选在腐蚀溶液和酸洗溶液的再生方面。

背景技术

从现有技术已知由贵金属，优选铌，或由陶瓷材料，优选由硅组成的经金刚石涂覆的电极可用于碱金属的过氧二硫酸盐和过氧二硫酸铵的制备[DE 199 48 184.9, DE 100 19 683]。通过由三价或五价元素，优选硼掺杂使金刚石层变为导电性。相比于到那时为止专用于过氧二硫酸盐制备的平滑铂阳极，产生的优点在于由于可以在金刚石表面上达到的高电势，而不必须向电极中加入能提高电势的添加剂以达到足够高的电流收率，如在铂阳极的情况下不可放弃的那样。但是硫酸盐作为极化剂的优选使用中导致产生阳极气体，该阳极气体载有氟氧化物和使复杂的气体纯化措施成为必要的。当使用金刚石涂覆的阳极时，这些可以省去。

金刚石涂覆的阳极在过氧二硫酸盐制备中的进一步优点在于，甚至在阳极电解液中的较低硫酸盐含量下，与当使用铂阳极时相比可以达到明显更高的电流收率。

然而，尽管特别是金刚石涂覆的硅电极的良好稳定性，它们的使用中产生一系列缺点。例如，存在合适的电流输入方面的问题。由于

硅基体的相对低电导率，必须在电极背面的整个面上进行接触，使得电流输送仅需要从接触的背面通过约 1-2mm 的小厚度硅电极流动到金刚石涂层。此问题可以原则上通过借助导电粘合剂将硅板的为此优选金属化的背侧粘合到具有良好电导率的金属底材上而解决，但在此运转费用和复杂性是相对大的。

现有技术的金刚石涂覆硅电极的进一步缺点是它们的目前最大 200 × 250 mm 的有限尺寸。尽管为能够提供用于工业电解槽中的大面积阳极，EP1229149 提出通过导电粘合剂将较大数目的这样的硅-金刚石电极粘合到例如由贱金属组成的金属基板上，和通过耐腐蚀树脂，如环氧树脂，密封边缘。然而，例如用于提供导电粘合剂，如由包含银粒子的环氧树脂组成的导电粘合剂，和用于要接合的面上氧化物层的完全排除的运转费用和复杂性非常高。此外，经证实这样的电极构造对于过氧二硫酸盐的制备是不足够耐腐蚀的，使得仅可以采用此方式达到通常小于一年的短的使用寿命。

在现有技术中为构造具有足够大电流容量的电解槽公开的另一种可能方式是串联连接相对大数目的双极硅-金刚石电极。FR 2790268 B1 提出了这样的双极性电解槽，其中双极电极由完全用金刚石膜包覆的陶瓷基材组成。然而，未具体提出此槽用于制备过氧二硫酸盐，而是用于有害物质物的降解或用于水的消毒。

DE 20005681 描述了在两侧上由金刚石涂覆的双极电极的用途。

BP 1254972 提出适于不同应用和可以构造为单极或双极的未分隔或分隔的槽的电解槽构造。在双极设计中，再次专门使用在两侧上由金刚石涂覆的硅片电极。为制备过氧二硫酸盐，含有在两侧上由金刚石涂覆的硅电极和具有相对复杂槽构造的这些槽仅可以有效用于小的过硫酸盐制备能力。如果尝试通过较大数目双极性单个槽增加制备能力直到工业上相关的范围，则此构造下导致由于输入导线和输出导线中的电流损失而出现的收率降低，该电流损失随总电压而极大地增加。

发明内容

因此,本发明的目的是提供制备或再生过氧二硫酸和/或其盐的方法,其中至少部分地避免先前方法和电解槽的上述缺点。已经发现过氧二硫酸盐可有利地在未分隔或分隔的电解槽中以简单方式通过使用双极硅电极制备,该电极在一侧由掺杂的金刚石涂覆,在此未涂覆的硅背侧直接用作阴极。

根据本发明,硅电极的涂层的厚度为约1-约20 μm ,优选约5 μm 。

非常令人惊奇的是,仅需要双极电极的阳极侧的涂覆,以采用然后用作阴极的未涂覆硅背侧达到令人满意的结果。在未分隔双极槽的情况下,也令人惊奇地发现,与在现有技术中通常用于过硫酸盐制备的金属阴极相比,使用根据本发明的硅阴极时由于阴极还原而发生更低的过硫酸盐损失。

此外,已经发现不仅仅当使用根据本发明的双极电极时可以达到高的过硫酸盐生成速率,而且这可以在尽可能低的槽电压和因此低的比电能消耗下进行。这一方面基于如下认识:硅阴极表面由于阴极负荷而除了初始存在的导电性差的氧化物层,并此外在电解过程期间这也可保持完全游离。例如,长时间试验中(参见实施例1)可证实,槽电压甚至随增加的操作时间而进一步降低,而在根据现有技术的粘合到金属底材上的经金刚石涂覆的硅电极的情况下,由于增加的腐蚀而观察到相反的倾向。

本发明的方法因此有利地使得可以在真正的双极电极上采用高电流收率和低电能消耗,尽管仅使用轻微导电的硅作为阴极,而制备过氧二硫酸和/或其盐。此外,不造成阴极涂覆的成本。

本发明的在一侧上由金刚石涂覆的双极硅电极的进一步优点是,与例如由铂或不锈钢组成的金属化电极背侧相比,硅背侧的更低催化活性。已经发现,当在未分隔电解槽中进行电解时,产生因此更低的过氧二硫酸盐还原损失。在未分隔槽的情况下,与当在其它方面相同的电解条件下使用金属化阴极时相比,这导致随电解时间的过氧二硫酸盐浓度的增加一定程度上轨迹更陡和可达到的最终浓度更高。

与在两侧上由掺杂的金刚石涂覆的现有技术双极电极相比,对于

电极自身和对于由其装配的电解槽两者，以及由于可以达到的更低电能消耗，有利地达到成本节省。

制备过氧二硫酸和/或其盐的本发明的方法既可以在未分隔电解槽中，也可以在，例如通过离子交换膜或多孔隔膜分隔的电解槽中进行。

在一侧上由金刚石涂覆的根据本发明的双极硅电极特别适用于具有相对简单构造的未分隔电解槽，例如描述于 DE G 20005681.6 中用于水消毒的那些。对于电流输入有利的是，单极边缘阳极由金刚石涂覆的阀金属组成。术语“阀金属”表示当阳极极化时被氧化物层包覆的金属，该氧化物层甚至在高电压下也变成不导电的。作为阳极连接时，该金属阻断。作为阴极连接时，氧化物层溶解和电流以相当不受抑制的方式流动。因此，当不同的极化时阀金属表现如整流器。合适阀金属的例子是例如钽、钛、铌和锆。对于本发明的目的，优选使用铌。

单极边缘阴极优选由具有良好电导率的合适材料，如不锈钢、哈斯特洛伊耐蚀镍基合金 (Hastelloy)、铂和浸渍石墨组成。对于本发明的目的，优选使用高合金化不锈钢或哈斯特洛伊耐蚀镍基合金。由于在未分隔槽中的良好长时间稳定性，也可以使用含有金属化背侧并与由具有良好电导率的材料，如铜组成的电流输入板接触的硅边缘阴极。特别地当使用由金属化材料组成的边缘电极时，由于良好电导率可以采用简单方式实现最优的电流输入而没有较大的电压降。

也可以在电解槽中并联电连接多个由双极电极和具有电流输入导线的边缘电极组成的电极堆叠片。如必需，可以通过间隔片调节或固定在双极电极之间的间隔。并联连接的这样的电极堆叠片使得可以在电解槽中容纳更大的电流容量而不必需不合理高的总电压。电压因此也可以最优匹配于可利用的整流器电压。此外，结果是可以进一步最小化了电解质溶液中共同的输入导线和输出导线中的短路电流，这可另外以已知的方式由附加的电阻区段在这些导线中的布置得到促进。

当对于讨论的应用情况，例如对于工艺溶液和废水中的有害物质

的氧化降解，过氧二硫酸盐浓度不必须太高时，可以特别有利地使用含有按本发明的结构的未分隔双极槽。如可以从实施例 2 看出的那样，含量为 50-100g/l 的过氧二硫酸钠反应溶液可以非常有效地在间歇操作中在具有根据本发明的双极电极的未分隔槽中在 75-50% 的电流收率下和 1.3-1.9kWh/kg 的比电能消耗下制备。

可以通过借助能抑制向阴极表面的物质传递的合适材料屏蔽所述阴极，而达到更好的电流收率或在更高过氧二硫酸盐最终浓度下的相同收率，如可以从实施例 3 看出。适于这些目的的材料是，例如 PVC 纱网。本发明的方法因此使得可以在未分隔槽中获得 150-200g/l 的过氧二硫酸钠浓度和约 50% 的合理电流收率，甚至当在较高的槽电压下时。

如果期望例如 200-400g/l 过氧二硫酸钠的更高过氧二硫酸盐最终浓度，优选使用具有根据本发明的双极硅电极的分隔电解槽。如可以从实施例 4 看出，可以采用此方式达到约 75-85% 的电流收率，但采用更复杂的槽构造和约 5.5-6V 的更高槽电压。然而，总是可以采用此方式达到小于 2.0kWh/kg 的相对非常有利的比电能消耗。

本发明的方法的另外令人惊奇的效果是在硅阴极处的非常低的剥蚀速率，其在未分隔电解槽中在长时间试验中使用酸性含过硫酸盐的电解质而被发现。例如，在未分隔槽中在约 150g/l 的稳定的过氧二硫酸钠含量下在约 7 个月的长时间试验中发现仅 2-3 μ m 的令人惊奇低的剥蚀速率(参见实施例 1)。由于甚至在现有技术的铂阴极上在这些非常高度腐蚀性条件下观察到大出 10-100 倍的剥蚀，这是特别令人惊奇的。由于它们是不够耐腐蚀的，所以甚至由石墨或高合金化不锈钢组成的阴极也经证实不适于这样的含过氧二硫酸盐的硫酸电解质溶液。

具体实施方式

实施例

实施例 1:

构造类似于 DE G 200 05681.6 的未分隔双极电解槽包含 9 个在一侧上由约 $3\mu\text{m}$ 硼掺杂金刚石涂覆(平均约 3000ppm 硼)的双极硅电极。在一侧上由金刚石涂覆和具有电流输入导线的铌电极用作边缘阳极。具有电流输入导线的边缘阴极由哈斯特洛伊耐蚀镍基合金组成。双极电极的尺寸为 $100 \times 33 \text{ mm}$ (33 cm^2)。通过间隔片将约 1mm 厚双极电极的平均间隔调节到约 2mm。电解电流调节到恒定值 16.5A, 对应于 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 的阳极和阴极电流密度。电解槽的总电流容量因此是 $10 \times 16.5=165\text{A}$ 。包含 300g/1 硫酸钠和 200g/1 硫酸的 21 水溶液用作电解质。它在约 600l/h 的速率下从循环容器在循环回路中经过换热器和通过电解槽泵送(间歇操作)。电解操作维持 5000 小时, 在此仅补充蒸发掉或已经分解的水。在稳态下, 在约 35°C 的稳定温度下建立 170-190g/1 过氧二硫酸钠的浓度。启动时的总电压是 50V。在连续操作过程中平均槽电压如下发展:

操作时间	5h	50h	500h	5000h
平均槽电压	4.95V	4.60V	4.35V	4.18V

在 5000 小时操作之后, 拆出电极和确定重量损失。硅电极厚度的平均减少量从其计算为平均 $3\mu\text{m}$ 。硅阴极的厚度因此降低仅约 $10\mu\text{m}/\text{年}$ 。

实施例 2:

通过得自实施例 1 的未分隔电解槽在相同电解条件(电流密度, 温度, 间歇操作, 电解质组成)下确定电流收率对达到的过氧二硫酸钠(NaPS)最终浓度的依赖性。获得如下结果:

以 g/1 计的 NaPS 最终浓度	25	50	75	100	125	150
以%计的 NaPS 生成的电流收率	84	77	64	50	40	34

在较长操作时间之后建立的约 4.2V 的最有利槽电压下, 对于 50g/1 的最终浓度, 对于 NaPS 的 100g/1 的最终浓度, 比电能消耗是 1.23 kWh/kg, 尽管电流收率下降到 50%, 它仍然是 1.89 kWh/kg。

实施例 3:

将与实施例 1 和 2 中相同的未分隔电解槽装配上平放于双极电极板的阴极和边缘阴极上的 PVC 纱网; 此纱网通过塑料间隔片压挤到表面上。在与实施例 2 中相同的电解条件下再次进行电解。获得如下电流收率, 基于达到的 NaPS 最终浓度。

以 g/l 计的 NaPS 最终浓度	50	75	100	125	150	175	200
以%计的 NaPS 生成的电流收率	84	77	73	68	61	54	49

甚至在 100-200g/l 的浓度范围中, 获得相对有利的电流收率, 其与没有阴极表面的屏蔽相比平均高出约 20%。然而, 由于纱网屏蔽物的额外电阻, 槽电压高出约 0.8V。然而, 在例如 150g/l 的 NaPS 最终浓度下仍然获得约 1.85kWh/kg 的非常有利的比电能消耗。

实施例 4:

将实施例 1-3 中使用的未分隔电解槽的九个双极电极和两个单极边缘电极用于分隔双极槽中。由塑料组成的通过阳极和阴极间隔片在两侧上固定的阳离子交换膜用于分隔开阳极电解液和阴极电解液。由密封框架限定边缘的阳极和阴极室各自的厚度为 2-3mm。阳极电解液和阴极电解液在分开的循环回路中在换热器的中间连接下促进循环。500g/l 硫酸用作阴极电解液。阳极电解液再次由包含 200g/l 硫酸和 300g/l 硫酸钠的水溶液组成。为在力求的高 NaPS 最终浓度下避免由于如下两种原因的太大的硫酸钠浓度降低: 为过氧二硫酸盐生成的消耗和在 Na⁺离子通过阳离子交换膜进入阴极电解液的上部输送, 在电解期间将进一步的 100g/l 硫酸钠溶于阳极电解液(即总计 400g/l 硫酸钠)。阳极和阴极电流密度各自调节到 0.5A/cm²。

在其它方面可比的电解条件下, 对于各种 NaPS 最终浓度获得如下电流收率:

在 200g/l 的 NaPS 最终浓度下, 86% 的电流收率

在 300g/l 的 NaPS 最终浓度下, 82% 的电流收率

在 400g/l 的 NaPS 最终浓度下, 74% 的电流收率

平均槽电压是 5.5-6V。在 400g/l 的最终浓度下，可因此达到约 1.8kWh/kg 的仍然非常低的比电能消耗。