

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811993.7

[43] 公开日 2002 年 9 月 25 日

[11] 公开号 CN 1371299A

[22] 申请日 2000.7.11 [21] 申请号 00811993.7

[30] 优先权

[32] 1999.8.27 [33] US [31] 09/384,537

[86] 国际申请 PCT/US00/18869 2000.7.11

[87] 国际公布 WO01/15792 英 2001.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.25

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 K·P·加德卡埃 J·F·马赫

J·L·斯坦皮

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

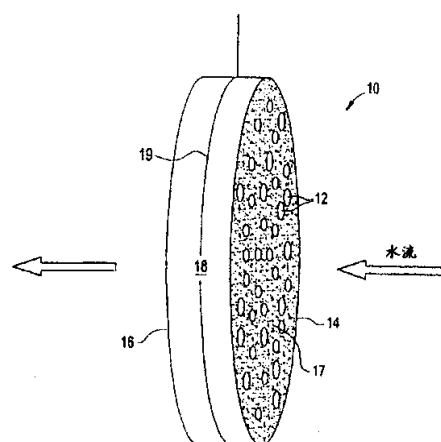
代理人 徐 迅

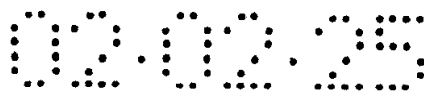
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 16 页

[54] 发明名称 用活性炭电极除去水中的离子

[57] 摘要

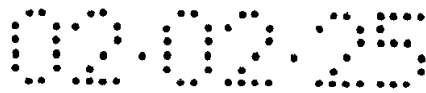
一种用连续的活性炭结构制得的用于对水进行去离子处理的电极(10)。该活性炭从合成的碳前体衍生获得。该结构具有开口、入口端(17)和出口端(16),可使水进入入口端、流经开口(12)、从出口端(16)离开;结构的至少部分外表面上有导电涂层(17),金属导线(19)与结构(10)相连。去离子系统由一些电极(10)串联构成,一个电极(10)的出口端与最邻近的下游电极(10)的入口端相邻。每个电极的金属导线(19)与电源相连。一种除去水中离子的方法,包括除去系统中的空气、使电流通过该装置,然后使含有离子水流通过该系统除去离子。





权 利 要 求 书

1. 一种用于对水进行去离子处理的电极，该电极包括：
 - a)连续的活性炭结构，其中活性炭是从合成的碳前体衍生获得的，该结构具有位于结构内的开口、入口端和出口端，水从入口端进入、经过开口、从出口端离开该结构；
 - b)在该结构至少部分外表面上的导电涂层；和
 - c)与该结构相连的金属导线。
2. 根据权利要求1所述的电极，其中在整个结构中的开口呈孔隙的形式。
3. 根据权利要求3所述的电极，其中平均孔径至少为约0.5微米。
4. 根据权利要求1所述的电极，其中活性炭的表面积为100平方米/克至1600平方米/克。
5. 根据权利要求1所述的电极，其中在整个连续活性炭结构中的开口是在结构长度上从入口端延伸到出口端的通道形式。
6. 根据权利要求1所述的电极，其中该结构是具有许多个通道的蜂窝体，所述通道周围是多孔壁，通道基本上与结构长度相互平行地从入口端延伸到出口端。
7. 根据权利要求6所述的电极，其中部分蜂窝通道的入口端面被堵住，而其余部分蜂窝通道的出口端被堵住，使得从入口端的敞开单元进入结构的水流经多孔壁从出口端的敞开单元离开结构。
8. 根据权利要求1所述的电极，其中导电涂层的厚度不大于结构厚度的2%。
9. 根据权利要求8所述的电极，其中导电涂层的厚度不大于结构厚度的0.1%。
10. 根据权利要求9所述的电极，其中导电涂层的厚度不大于结构厚度的0.04%。
11. 根据权利要求1所述的电极，其中导电涂层用钛金属制成。
12. 一种用于电解除去水中离子的系统，该系统包含：
 - a)多个电极，每个电极包括：
 - i)连续的活性炭结构，其中活性炭是从合成的碳前体衍生获得的，该结构具有位于结构内的开口、入口端和出口端，水从入口端进入、经过开口、从出口端离开该结构；
 - ii)在该结构至少部分外表面上的导电涂层；和
 - iii)与该结构相连的金属导线，电极串联放置，一个电极的出口端与最邻近的下游电极的入口端相邻，使得水流



依次从每个电极的入口端进入并从出口端离开，然后进入下一个下游电极的入口端，直至水流在最下游电极的出口端处离开装置，每个电极的金属导线与电源相连，电源输送给该电极的电荷与输送给其相邻电极的电荷相反，使得一个电极为阳电极，相邻的电极为阴电极，

5 当含有离子的水流通过该系统时，阳离子被阴电极吸引，阴离子被阳电极吸引，所得的离子含量减少的水流在最下游电极的出口端离开该系统；

b)用于容纳所述多个电极的外壳，每个电极与该外壳固定相连并不透气、不透水地密封在该外壳中；

10 c)在外壳上电极之间的外壳开口，在水流经过系统之前，从该开口中除去空气，然后将该开口密封。

13. 根据权利要求 12 所述的系统，其中在每个电极的整个结构中的开口呈孔隙形式。

14. 根据权利要求 12 所述的系统，其中平均孔径至少为 0.5 微米。

15 15. 根据权利要求 12 所述的系统，其中活性炭的表面积为 100 平方米/克至 1600 平方米/克。

16. 根据权利要求 12 所述的系统，其中在每个电极的整个结构中的开口是在结构长度上从入口端延伸到出口端的通道形式。

17. 根据权利要求 12 所述的系统，其中该结构是具有多个通道的蜂窝体，所述通道周围是多孔壁，通道基本上与结构长度相互平行地从入口端延伸到出口端。

20 18. 根据权利要求 17 所述的系统，其中在每个电极中，部分蜂窝通道的入口端被堵住，而其余部分蜂窝通道的出口端被堵住，使从入口端的敞开单元进入结构的水流经过多孔壁从出口端的敞开单元离开结构。

19. 根据权利要求 12 所述的系统，其中在每个电极中，导电涂层的厚度不大于电极结构厚度的 2%。

25 20. 根据权利要求 19 所述的系统，其中导电涂层的厚度不大于电极结构厚度的 0.1%。

21. 根据权利要求 20 所述的系统，其中导电涂层的厚度不大于电极结构厚度的 0.04%。

22. 根据权利要求 12 所述的系统，其中导电涂层用钛金属制成。

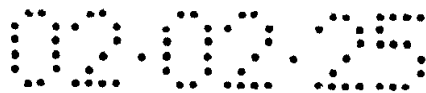
30 23. 一种除去水流中离子的方法，该方法包括：

a)通过外壳开口施加真空，除去权利要求 12 所述的系统中的空气，然后将该外壳开口密封；

b)使电流从电源通过权利要求 11 所述的系统，使得每个电极所带的电荷与其相邻电极的电荷相反；然后

5 c)使含有离子水流通过权利要求 12 所述的系统，水流依次流经每个电极的入口端、经过每个电极的开口、从其出口端流出，水流从最上游的电极开始，到最下游的电极结束，在水流经过每个电极时，离子被具有与该离子相反电荷的电极吸引而从水中除去。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中水流中的离子选自钠离子、钙离子、镁离子、镍离子、镉离子、铬离子、铵离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子及其组合。



说明书

用活性炭电极除去水中的离子

5

技术领域

本发明涉及利用从碳前体衍生的活性炭制得的电极除去水中的离子。该电极宜为蜂窝体形式。

10

发明背景

许多工业用途如脱盐、工业废料纯化和电子工业过程中需要用去离子水。去离子通常靠离子交换树脂然后是反渗透来实现。离子交换树脂很贵，并且可能会引起一些问题，例如，树脂上会长菌。如果采用阳离子交换树脂，则可能会将钠离子引入水中，而这些是不希望发生的。阴离子交换树脂会对水管和管件有腐蚀性，使水中铜、铁或铅的含量升高，而且还会缩短管件的寿命。反渗透过程则需要消耗大量能量，需要高的水压使水流过会堵塞的膜。蒸馏获得水的方法虽没有这些中的一些问题，但是该方法能耗很大，而且费大量劳动，在许多情况下很不实用。

20

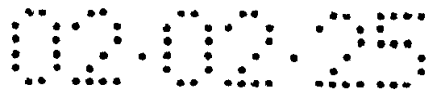
现已采用用粘合剂粘合碳颗粒制得的碳电极对水进行电解进行去离子处理。该方法的缺点是这些电极不耐用。粘合剂会降解，使电极不完整。粘合剂的存在还降低了电极的导电性。

25

最近，美国专利 5,425,858 公开了一种电解除去水中离子的方法，该方法采用了较多数量的粘结在钛制支承板上的碳制电极，这很昂贵。碳是通过将树脂与纤维层混合然后碳化形成的。它用聚合物粘合剂粘结在钛板上。由于碳以支承材料的形式存在，因此碳(实际上起作用的电极)的有效量并不大。因此，要实现足够大的去离子量就必须用许多个电极。该方法的另一缺点是，电极之间的距离必须保持在大约 0.5 毫米的关键距离以便有效地起去离子化作用。为了实现该距离，必须将板制成非常平整(成本很高)，而且排管很关键。水沿电极之间的蛇行通道流动需要复杂的排管，由于较长的流动路径，处理量受到限制。

30

美国专利 5,415,768 和 5,620,597 涉及从活性炭纤维制得的去离子系统。从经济和性能角度来看，使用活性炭纤维并不有利。活性炭纤维是从昂贵的碳纤维(因为其产方法本身的成本很高)获得的。然后，还得在高温下对这些纤维进行进一步的活化加工，更进一步提高了纤维的成本。使用这种纤维的装置很昂贵，无法实用。而且，从



性能角度来看,纤维的几何形状也是不适合的。商业上购得的碳和活性炭纤维具有非常细的直径(10微米)。在活化(使纤维中形成孔)时,纤维变得非常脆弱,因而在通常处理时很容易断裂。由于这种脆弱性,含有几根纤维的纤维束在其长度方向上有多个断裂的末端。这些断裂的末端产生不连续,使均匀的水流成问题。由于强度低,纤维必须包在含有数百根纤维的纤维束中。结果液体因表面张力而不能进入束中的内部纤维之间,因此大多数纤维没有参与该去离子化过程。与整体结构不同,由于断裂的末端和束中存在许多单根纤维,纤维束的导电率差。这就导致能量损失,因此该装置的操作效果差。由于纤维有柔性,所以纤维需要使用导电性载体。该载体必须用非常昂贵的金属(如钛)或较廉价的材料(如石墨箔)制得。石墨箔是具有导电性和柔性的石墨材料,然而,由于需要使其具有柔性,石墨必须非常薄,结果石墨非常易碎。很难将电接头与石墨连接,也难以制成坚固实用的能经受应力(例如流水施加的应力)很长时间的装置。

由于粘合剂没有导电性以及颗粒与颗粒间随机接触引起的择优导电途径,用含有粘合剂的压制的活性炭衬垫(washer)存在导电性和导电途径的问题。这些形式的长期耐用性也不可靠。

因此,许多用途中仍然需要有成本低、有效而简单的除去水中离子的方法。
本发明提供了这样一种去离子系统。

发明概述

本发明第一方面提供一种用连续的活性炭结构制成的用于对水进行去离子处理的电极。该活性炭从合成的碳前体生成获得。该结构具有开口、入口端和出口端,从而使得水从入口端进入、流经开口由出口端离开该结构。该结构还具有在至少部分结构外表面上的导电涂层和与该结构接触的金属导线。

本发明另一方面提供了一种由电极串联组成的去离子系统,一个电极的出口端与最邻近的下游电极的入口端毗邻。每个电极的金属导线与一电源相连,该电源输送的电荷与向其邻近电极输送的电荷相反。每个电极与一外壳固定连接并不透气、不透水地密封在该外壳中。该外壳上在电极之间的开口可使空气在使用前除去。

本发明另一方面提供了一种利用上述系统和电极来除去水流中离子的方法。该方法包括:向外壳开孔施加真空,除去系统中的空气,将外壳开口密封,让电流通过该装置,使含有离子的水流通过该装置,以便除去离子。

附图简述

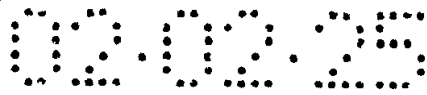


图 1-4 和 4A 是具有不同开口结构的本发明电极的示意图。

图 5 是显示本发明的流通型电极在水去离子系统中的放置方式的示意图。

图 6 是本发明去离子系统的示意图。

图 7 是根据本发明氯化钠的去除量对时间的曲线。

5 图 8 是根据本发明采用不同表面积的电极为时氯化钠的去除量对时间的曲线。

图 9 是根据本发明采用不同起始浓度的盐溶液时氯化钠的去除量对时间的曲线。

图 10 是根据本发明电极重复使用时氯化钠的去除量对时间的曲线。

图 11 是根据本发明在采用不同表面积的电极为时氯化钙的去除量对时间的曲线。

图 12 是根据本发明氯化钠和氯化钙的去除量随时间变化的曲线的比较。

10 图 13 是根据本发明在采用不同表面积的电极为时氯化钠和氯化钙的去除随时间变化的曲线的比较。

图 14 是根据本发明在电极间距离不同时的氯化钠的去除量对时间的曲线。

图 15 是本发明的流通型蜂窝电极与现有技术的在周围流动的平板电极相比较时氯化钠的去除对时间的曲线。

15 图 16 是根据本发明采用实施例 5 中所述系统时氯化钙的去除百分数对时间的曲线。

发明详述

本发明涉及活性炭电极和采用串联的这些电极来除去水中离子的系统。

20 该电极是用从碳前体生成的连续的活性炭制得的。“碳前体(precursor)”指在加热时会转变成连续的碳结构的含碳合成物质。碳前体可以是任何合成的液态或可液化的含碳物质。有用的碳前体例子有可交联的树脂，如热固性树脂、热塑性树脂(如聚乙烯二烯(polyvinylidene)、聚氯乙烯、聚乙烯醇等)和糠醇。

25 低粘度的碳前体(例如热固性树脂)是较佳的。酚醛树脂是最佳的，因为它与其他前体相比粘度低、碳得率高、固化时交联度高、且成本低。特别适合的酚醛树脂是可溶酚醛树脂，如 plyophen(No. 43290)(由 Occidental Chemical Co., Niagara Falls, N.Y.提供)。

本方法中所用的碳前体可包括一种前体材料或两种或多种前体材料的混合物。

30 通常，从碳前体生成的活性炭(基)体与从分散的活性炭颗粒成形制得的活性炭体相比，有其独特的优点。直接从活性炭制得的活性炭体是由不连续的碳构成的，这些不连续的碳必须靠永久性粘合剂粘合在一起。在许多情况下，从活性炭颗粒制得的活性炭体在水中并不持久，因为将结构粘合在一起的粘合剂是水溶性的。碳颗粒通常不会和任何粘合剂形成良好的粘合。因此，含有碳粉和粘合剂的结构耐用性是一个主要

问题。液体侵袭粘合剂和碳之间的界面，破坏了原本就弱的粘合，使结构分裂。与该结构有关的其他问题有，有通过结构的择优导电通道(由于颗粒与颗粒的接触)、整体结构的导电性差(由于有不导电的粘合剂)、当结构缓慢碎裂时颗粒被夹带在水中、除去这些颗粒需要过滤介质。与此不同，前体生成的活性炭体是连续的碳构成的，不需要使用永久性粘合剂。这种连续的碳结构牢固持久，可用于高流量的化学过程中。这些活性炭体在液流中也具有耐用性。与不连续的活性炭颗粒相比，前体生成的活性炭体的这些特征提供了改善的导电性。

活性炭电极可以采用任何实用的形式。活性炭宜为从活性炭成形获得的活性炭体；但是它也可以是在不导电基材上的活性炭涂层形式。

10 在前一实施方案中，将碳前体、粘合剂和/或填料、成形助剂的混合物成形(例如采用挤出、压制成形、喷射成形等)成如上所述的具有开孔结构的各种形状的结构。

尤其可用于挤出的一些粘合剂是增塑性临时性有机粘合剂，如纤维素醚。一些典型的纤维素醚是甲基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、羟丁基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素钠及它们的混合物。在本发明的实践中，甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物尤其适合作为有机粘合剂，其中甲基纤维素、羟丙基甲基纤维或这些粘合剂的组合是较佳的。

合适的有些填料包括天然和合成的、疏水性和亲水性的、纤维状和非纤维状的、可碳化和不可碳化的填料。

20 例如，一些天然填料是软木(例如松木、云杉、红木等)、硬木(例如水曲柳、山毛榉、白桦、枫木、橡木等)、木屑、外壳纤维(如磨碎的杏仁壳、椰子壳、杏果核壳、花生壳、核桃壳、胡桃壳等)、棉花纤维(如棉絮、棉花织物、纤维素纤维、棉籽纤维)、切碎的植物纤维(例如大麻、椰子纤维、黄麻、剑麻)，和其他材料(如玉米棒子、柑橘渣(干燥的)、大豆粉、泥炭藓、小麦粉、羊毛纤维、玉米、马铃薯、水稻、木薯、煤粉、活性炭粉末)等。有些合成的材料是再生的纤维素、人造织物、玻璃纸等。

25 尤其适用于液体树脂的可碳化填料的一些例子是纤维素、棉花、木材和剑麻或它们的组合，所有这些宜采用纤维形式。

可采用的一些无机填料是含氧材料，如粘土、沸石、滑石等，碳酸盐(如碳酸钙)、硅铝酸盐(如高岭土(一种硅铝酸盐粘土)、飞灰(发电厂中煤燃烧后获得的硅铝酸盐灰))、硅酸盐(如钙硅石(硅酸钙)、钛酸盐、锆酸盐、氧化锆、氧化锆尖晶石、硅酸铝镁、富铝红柱石、氧化铝、三水合氧化铝、尖晶石、长石、绿坡缕石和硅铝酸盐纤维、堇青石粉末等。

尤其合适的无机填料的一些例子是堇青石粉末、滑石、粘土和硅铝酸盐纤维。

有机填料为成形的结构提供了额外的支持，而且在碳化时引入壁孔隙度，因为它们通常留有非常少的碳残余物。一些有机填料是聚丙烯腈纤维、聚酯纤维(絮状体)或粉末、尼龙纤维、聚丙烯纤维(絮状体)或粉末、丙烯酸类纤维或粉末、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯醇等。

发现碳前体中加入磷酸可增强所制得的活性炭结构的导电性。在加入其他填料之前，在碳前体中加入 0.1%-10%(重量)的磷酸。

特别适合的一些粘合剂和填料在美国专利 5,820,967 和美国申请 SN 09/231,859 中有所描述，这两篇文献均纳入本文作为参考。

10 一些成形(例如挤出)助剂是皂类、脂肪酸(如油酸、亚油酸等)、聚氧乙烯硬脂酸酯等或这些物质的组合。特别佳的是硬脂酸钠。挤出助剂的合适用量取决于组成和粘合剂。

蜂窝体的蜂窝密度范围通常为高达 775 单元/平方厘米(5000 单元/平方英寸)到 1 单元/平方厘米(约 6 个单元/平方英寸)。尽管应认为本发明不局限于这些，但是常用的蜂窝体的一些例子是大约 235 单元/平方厘米(1500 单元/平方英寸)、大约 94 单元/平方厘米(600 单元/平方英寸)、大约 62 单元/平方厘米(400 单元/平方英寸)或大约 47 单元/平方厘米(300 单元/平方英寸)和大约 31 单元/平方厘米(200 单元/平方英寸)的蜂窝体。对于大约 62 单元/平方厘米(约 400 单元/平方英寸)的蜂窝体而言，典型的壁厚例如约为 0.15 毫米。壁(网)厚的范围通常在大约 0.1-1.5 毫米之间。

20 成形的蜂窝体除了有高的碳含量外，它还非常耐用，可以有大约 1-100%的活性炭，而且具有连续的高导电性的碳结构。蜂窝体可形成成具有不同的壁厚和单元密度。通过控制蜂窝体的蜂窝单元密度可获得离子去除所需的短距离。例如，约 600 单元/平方英寸的蜂窝体的蜂窝壁间距大约为 1 毫米。通过控制蜂窝壁厚、蜂窝单元密度和碳材料的性质，就能获得高效的离子去除。

25 在最后一实施例中，基材必须具有足以在应用时发挥功能的强度，而且必须能耐受活性炭涂层形成时经受的热处理温度。该基材是具有通孔的结构，水可从该通孔中通过。它宜为多孔眼的结构，例如上述的蜂窝体，或是具有使水从中通过的开口(如狭缝)的结构。

30 基材的总体开孔孔隙度宜至少约为 10%，较佳的大于约 25%，最佳的大于约 40%。对于大多数目的，所需的孔隙度范围约为 45-55%。基材的孔隙宜产生“互相连接的孔隙度”，该“互相连接的孔隙度”的特征是孔隙与其他孔隙连接和/或相交，在基材内产生曲折网状结构的孔隙度。

合适的多孔基材包括陶瓷、玻璃陶瓷、玻璃、粘土和它们的组合。组合指物理或化学组合，例如混合物、化合物或复合物。

5 特别适合实施本发明的一些材料是用堇青石、富铝红柱石、粘土、氧化镁制得的材料，以及金属氧化物、滑石、锆、氧化锆、锆酸盐、氧化锆尖晶石、硅铝酸镁、尖晶石、氧化铝、氧化硅、硅酸盐、硼化物、硅铝酸盐(如瓷器、硅铝酸锂、氧化铝氧化硅、长石)、二氧化钛、熔凝石英、氮化物、硼化物、碳化物(如碳化硅、氮化硅)或它们的混合物，尽管不限于这些材料。堇青石是较佳的，因为它的热膨胀系数与碳相当，能提高活性炭体的稳定性。

10 美国专利 5,451,444 中描述了获得涂有活性炭的基材的较佳方法，该专利纳入本文作为参考。

当碳前体是热固性树脂时，碳前体在活化之前、更通常地是在碳化之前进行固化。固化通常是将使该前体在约 100-200°C 的温度下加热 0.5-5.0 小时。固化通常在大气压力的空气下进行。当采用某些前体(例如糠醇)时，固化可通过加入固化催化剂(如酸催化剂)在室温下进行。

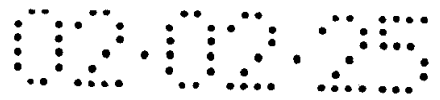
15 碳化是含碳材料发生热分解，从而除去其低分子量的物质(例如二氧化碳、水、气态烃等)，产生固定的碳，该碳中有初步的孔结构。

经固化的碳前体的这种转变或碳化通常是在还原性或惰性气氛(例如氮、氩、氦等)中约 600-1000°C 的温度范围内加热约 1-10 小时来实现的。

20 碳前体的固化和碳化产生了基本上不间断的碳。当碳是涂层形式时，碳涂层固定在基材的孔隙中，结果是粘着得很好的。碳涂层的顶面是碳与碳键的不间断层。如果基材中有互连的孔隙，则会形成互连的网状碳结构，结果使碳涂层粘着得更好。在基材外表面上展开形成的不间断的碳涂层提供了这样一个结构，该结构虽然碳含量较低，却具有容量高、强度高、使用温度高的优点。

25 活化的进行大大增加了体积、增大了碳化期间形成的微孔的直径，并产生新的孔隙。活化产生了大的表面积，该大的表面积进而为该结构提供了大容量。活化可用已知方法来进行，例如让该结构在高温(例如约 600°C-1000°C)下接受氧化剂例如蒸汽、二氧化碳、金属氯化物(如氯化锌)、磷酸或硫化钾的作用。

30 从碳前体制得的活性炭体或涂层具有与从活性炭颗粒制得的基体或涂层所不同的独特优点。从活性炭直接制得的基体是由不连续的碳构成的，因此必须要用永久性粘合剂将这些不连续的碳粘合起来。而从合成的碳前体衍生的活性炭体(如蜂窝体)则由连续的碳构成，不需要永久性粘合剂。这种连续的碳结构是牢固持久的，可用于流量高的过程。这些活性炭体在液流中也具有耐久性。而在许多情况下，用活性炭颗粒



制得的基体在水中却不耐用，因为将该结构结合起来的粘合剂是水溶性的。由活性炭颗粒构成的涂层并不具有象碳前体衍生的涂层那样的均匀性或粘着性，而且更容易受磨蚀。

5 另外，本发明的电极具有导电性、惰性、耐用以及表面积大(例如大于 1000 平方米/克)的优点，而后一优点与非活性炭(如石墨)的表面积小不一样。最优的表面积受电荷密度限制，因此希望表面积不大于约 1600 平方米/克，较佳的在大约 100 至 1600 平方米/克之间。

10 一种有益的组合物例如是，以%(重量)计，约 55.6%(±2%)酚醛树脂、约 22.2%(±1%)纤维素纤维、约 14.7%(±1%)堇青石粉末、约 4.6%(±0.5%)甲基纤维素、0.9%(±0.1%)硬脂酸钠和 2%(±0.2%)磷酸。该组合物在约 900°C 下碳化和活化，形成表面积约为 1000 平方米/克的活性炭结构。

该电极可以具有如圆形、椭圆形、正方形、矩形等形状的横截面。

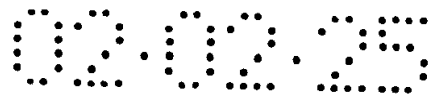
尽管电极的大小没有限制，但是其长度(或厚度)通常不大于约 2.54 厘米，较佳的为 1-25 毫米，更佳的小于约 10 毫米，最佳的约为 5 毫米。

15 电极具有使水实际上从其中流过的结构。该电极的通过量和离子去除效率比目前常用的水在电极周围流动的电极高。

20 水所通过的开口可以是任何形式，例如是分散在整个结构中的较大的孔隙，这些孔隙的平均直径至少约为 0.5 微米；或者是具有任何形状通道，如狭缝；或者，该开口可以是具有多孔壁的许多蜂窝单元，例如蜂窝体结构。另外，蜂窝体结构的一部分蜂窝单元其入口端可被堵住，而其余部分的蜂窝单元则出口端被堵住，从而使水通过入口端的敞开的蜂窝单元进入结构，并通过出口端敞开的蜂窝单元流出结构。这后一中结构可提高效率和容量。

25 为了最大程度地减少电极的内电阻，有一薄的导电涂层与电极的至少部分外表面接触。尽管该导电涂层可以在外表面的任何位置上，但它宜在入口端面 and/或出口端面的任一面上。该涂层可用耐腐蚀的金属制成。较佳的导电涂层金属是钛。该涂层较薄。通常，涂层厚度不大于电极长度(或厚度)的大约 2%，较佳不大于约 0.1%，最佳的不大于约 0.04%，这些数值通常(但不排除)是就约 5 毫米的电极厚度而言的。导电涂层厚度通常不超过约 10 微米。导电涂层的目的是增强通过电极的导电性。

30 电极与电源的电连接采用金属导线。金属导线更通常的是缠绕在电极的厚度方向上，或是用机械方式固定在电极中电极通孔上。导线与电极的连接必须最大程度地减少接触电阻。尽管用耐电化学腐蚀性高的金属制成的任何金属导线都是可以使用的，但钛是较佳的。



参照附图可最佳地描述该电极。图 1-4 是显示一些电极的示意图，这些电极一般是具有各种类型的水能流动通过的开口的活性炭体。箭头表示水流动通过电极。图 1 显示具有一些孔隙(12)和外表面(或厚度)(18)的电极(10)。水沿着等于电极厚度的流动通道通过孔隙进入入口端面(14)，然后通过出口端面(16)流出。图 1 显示导电涂层(17)在入口端面上，有根金属导线(19)缠绕在外表面(或厚度)周围。

图 2 显示具有狭缝(22)作为让水通过的开口的电极(20)。狭缝靠一定厚度的壁(24)相互隔开。

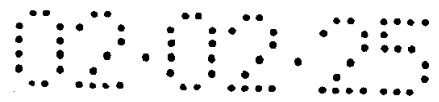
图 3 显示呈多蜂窝单元结构或蜂窝体状的电极(30)。水从具有一定壁厚(34)的蜂窝单元(32)中通过。

图 4 是与图 3 相似的具有多单元结构的电极(40)，只是一部分蜂窝单元(49)在入口端面(42)被堵住而在出口端面(44)未被堵住(或者说是敞开的)；而其余部分的蜂窝单元(48)在入口端面(42)是敞开的，在出口端面(44)被堵住。水从入口端面的敞开单元(48)流入，然后经过多孔的单元壁(46)，最后从出口端面的敞开单元(49)流出电极。

如图 5 所示，电极以不同于传统上所采用的方式排列。水流方向与电极垂直。图 1-4 中的任一电极均可使用。为了描述的目的，这里显示了与图 3 相似的单元密度高的蜂窝体(52)。水如箭头所指的那样流动通过蜂窝单元(54)、通过单元壁 56，而不是象传统上的那样在电极之间通过。这种流动方式使得去离子装置的结构变得非常简单。图中显示的每个蜂窝体电极具有与其最邻近的电极相反的电荷。电极可装在由例如聚丙烯等聚合物材料制成的诸如管等外壳中，或圆形、正方形、椭圆形等其他外壳(图中未显示)中，然后使水从中流过进行去离子处理。在蜂窝体例子中，通过控制单元密度和壁厚，可以控制有效的流动面积，以使水中离子和电极之间有非常有效的接触。在传统设计中，为了获得这种接触效率，要尽量缩小电极间距离。由于在本发明的装置或系统中，单元密度和单元壁厚控制着接触效率，因此该系统对于电极间的距离较不敏感。本发明系统的另一优点是，由于蜂窝体的表面积/体积比比现有技术中的平板高，因此本发明的离子去除效率高于采用相似用量的活性材料的平板电极。离子去除容量与电极中单位体积的碳用量成比例。

在采用图 4 所示电极的系统中，去离子效率较高，因为该交替堵塞的排列设计使水流动通过蜂窝体的多孔壁，离子与电极之间的接触就密切得很多，从而完全利用了电极结构中的碳。

电极装在外壳中。该外壳必须具有直径合适的开口，使金属导线能够通过来连接各电极和电源；该外壳还具有除去夹带空气的开口。电极被密封在外壳中，因此电极边缘周围不会有水通过。外壳罩子中的凹槽是达到这个目的的一种方法。其中可插入



橡胶或塑料垫圈，以防水在电极周围流动。外壳应当有足够的结构完整性，以便为电极提供支撑。外壳还应不导电。

5 图 6 显示具有多个图 1-4 所述电极(62)的系统(60)。外壳(64)具有凹槽(65)，每个电极在凹槽处固定在位。凹槽具有小的开口(68)，可让电极导线(69)装在其中与电源(未显示)相连接。外壳上有多个开口(66)或出气孔，在水通过之前例如用真空泵(未显示)施加真空可从该出气孔除去空气。每个电极由电源(未显示)提供电流(交流电或直流电)，使得每个电极与其相邻电极有相反的电荷。尽管这种排列方式被认为是最有效的，即一个正电荷电极与一个负电荷电极相邻，但是多个连续的正电荷电极与多个连续的负电荷电极相邻(例如两个正电荷电极与两个负电荷电极相邻)也被认为是可行的。
10 水靠泵来通过电极。如箭头所示，水流动通过系统是从入口端(61)流向出口端(63)。在进出各连续的电极期间，离子被吸引到具有相反电荷的电极上。没有离子水则通过出口端离开系统。

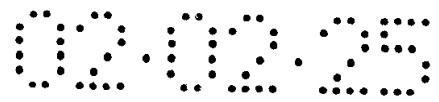
经证实，利用本发明的系统和活性炭电极能有效地除去水中的离子。发现电极不会与水中任何化学物质作用，它仅仅起电流导电体的作用。与未活化的碳相比，活性炭电极的电阻低，因此它们能很好地起电极的作用。活性炭电极的另一优点是它们的
15 表面积数量级高于未活化的碳。这在电解中非常有利。

此类采用流通型物体的系统的其他优点是避免了水在电极周围流动的系统中所存在的管道排列问题。导电性测定证实了不需要金属支持结构。在流通型设计中，电极间的距离也不是关键的，从而使系统的制造变得更加容易。

20 本发明系统比现有的离子去除系统好的其他优点是：其几何表面积/体积比比水在电极周围流动的系统高 10-20 倍，从而使效率更高，压降较低。本发明系统不需要用昂贵的钛板，管道排列很简单，单位体积的碳量更多(例如通常系统中每立方英尺材料有 0.5 立方英尺的碳，而现有的系统仅为 0.002)，而且碳的利用效果更好，从而有更高的除去离子容量。由于接触界面和这些界面两侧的压降比采用许多电极的系统
25 少，因此能量损失较少。本发明系统的制作过程简单而有效。本发明系统适合用于除去水中离子的任何应用，而不局限于任何特定的应用或任何特定的离子。一些用途是水软化、电子工业用超纯水、脱盐、废水纯化、工业应用等，用来除去诸如钠、钙、镁、镍、镉、铬、铵、氯、硝酸根和/或硫酸根等离子。

使用后，可将电极与电源断开，此时将离子吸在电极上的电场力被除去，与电极
30 相连的离子通过水洗即可除去。

根据其他实施方案，在实践中，本发明的去除离子装置可以与颗粒过滤系统相连，以避免堵塞装置。颗粒过滤装置可以是可获得的任何熟知的装置。这些装置的一些例



子是基于微过滤或超滤的聚合物膜或陶瓷膜的那些装置。

多个去离子系统可并联使用。在一个系统运行时，其他系统进行再生。在两个系统并联使用时，在一个系统装置上积累的电荷再生后可用作第二个系统的能量来源。

5 为了更完全地描述本发明，列举了下列一些非限制性的实施例。所有份数、部分和百分数均以重量为基准，除非另外指出。

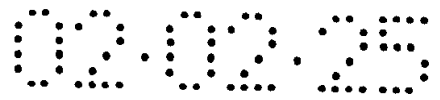
实施例 1

对含 55.6% 酚醛树脂、22.2% 纤维素纤维、14.7% 堇青石粉末、甲基纤维素、0.9% 硬脂酸钠和 2% 磷酸的混合物进行挤出加工，制得 600 单元/平方英寸的碳蜂窝体。
10 然后使该蜂窝体在大约 150°C 下固化，在大约 900°C 下碳化和活化(分别在氮气和二氧化碳下进行)。然后将该蜂窝体切成 55×20×4.8 毫米的大小。将铜导线插入蜂窝体的一个单元内，然后将其末端焊在蜂窝体上，使铜导线与蜂窝体机械相连。利用约 1 毫米厚的聚丙烯单纤丝将该蜂窝体与另一相同的蜂窝体相连。单纤维丝缠绕在这两个蜂窝体相连的末端上，使蜂窝体连接在一起但两个电极仍是隔开的。将该组合件放入含有约 900ppm 氯化钠的水中。
15 然后在电极两端施加约 1.2 伏的电位差。用蠕动泵使溶液循环通过电极，监测溶液中盐去除的情况。结果发现，对于约 400 毫升的溶液，盐浓度从 9000ppm 下降到 8200ppm。断开电源，用蒸馏水洗涤电极，使电极再生。再生后，电极性能恢复至其最初性能的 100%。开始时电流为 0.14 毫安，在约 20 分钟后下降至 0.05 毫安。仅用一对小电极在非常低的电流水平下的除盐量就很明显。这
20 证实流通型蜂窝体电极是工作的，这一个简单的去离子系统是可行的。

实施例 2

将酚醛树脂与实施例 1 给出的各种填料(如纤维素纤维、陶瓷颗粒填料、磷酸和甲基纤维素)混合研磨，制得活性炭蜂窝体。将混合物从 400 单元/平方英寸的模头中
25 挤出，80-90°C 下干燥，在循环空气中约 150°C 下固化。然后使固化的蜂窝体在大约 900°C 氮气中碳化，在二氧化碳中活化，获得具有不同表面积 of 活性炭。活性炭的表面积通过控制活化温度在 1-12 小时之间来控制。在该温度下的时间越长，所得的表面积就越高。在碳化过程中，蜂窝体收缩，单元密度增加至大约 600 单元/平方英寸。然后将蜂窝体切成合适的厚度，制得电极。

30 将两个电极放在作为外壳的塑料容器中，该容器的尺寸为长 50 毫米、宽 50 毫米、高 20 毫米。电极为 50 毫米×20 毫米×5 毫米厚。在去离子试验期间，将电极浸泡在溶液中至深度约为 40 毫米。通过焊接将连接的铜导线与电极相连。注意使水面与焊



接连接处保持显著的距离，防止金属腐蚀。用蠕动泵使盐溶液循环通过电极的蜂窝单元。用直流电源施加 1.2 伏电压。测定下述各电极和各盐溶液的盐浓度随时间的变化。

将适量盐溶解在蒸馏水中，制得氯化钠溶液。活性炭电极具有非常高的表面积和孔容积，且吸附了大量空气，这些空气必须要除去。空气的除去是：将电极浸泡在超
5 声蒸馏水浴中。超声振动能除去大多数空气。然后将含有蒸馏水的电极浸泡在单元所要填充的盐溶液中。使溶液循环通过电极约 30 分钟，使浓度读数稳定。然后施加电压，测定浓度随时间的变化。图 7 显示了去离子数据。曲线开始时的斜率给出了除去速度，最大吸附量可用来计算电极的吸附总容量。除去速度约为 30 毫克/升·分钟，总容量约为 990 毫克/升。溶液起始浓度约为 10000ppm 氯化钠。

10

实施例 3

为了了解碳结构对于性能的影响，在不同的活化时间和温度条件下加工电极，获得表面积在大约 500 平方米/克至 1769 平方米/克(以碳重量为基准)范围内的电极。然后，如上所述使氯化钠溶液通过这些电极。图 8 显示了对电极中碳用量规一化的数据。
15 如图所示，除去速度和容量随表面积增加而增加，到达某一点后，除去速度和容量减少。该图的 Y 轴是对电极中碳克数归一化的氯化钠去除量。下面将解释较高表面积时性能反而出人意料地降低的原因。图 9 显示用 1039 平方米表面积的电极来除去氯化钠时盐浓度对于除去性能的影响。再次将这些结果对电极中的碳单位重量归一化。数据表明，除去速度和容量与浓度有很强的函数关系。速度从 500ppm 时的 3.2 毫克/升,克/分钟升高至 5000ppm 时的 10 毫克/升,克/分钟和 10000ppm 时的 17.5 毫克/升,克/分钟。容量也从 500ppm 时的 170 毫克/克升高至 5000ppm 时的 260 毫克/克和 10000ppm 时的 450 毫克/克。所有这些试验用相同的电极对来进行。

由于许多试验用同一电极对来重复进行，该电极对在完成某一试验后洗涤除去电极上的离子，因此需要确认所有离子确实被全部除去且电极重新获得了其最初的性能。用清洗 5 轮后的同一电极对来重复进行试验。在每一种情况下都获得了相同的除去容量和效率。图 10 显示了第一轮和第五轮进行比较的结果。如图所示，用蒸馏水清洗显然使性能重新恢复。
25

在同一浓度水平下进行氯化钙试验。数据显示在图 11 中，该图显示了对电极中单位碳重量归一化的结果。其趋势与氯化钠所见的情况相同。这些性能表明，在 1039 平方米/克样品下的性能最优，而当表面积升高超过 1200 平方米/克时，性能下降。
30

图 12 中显示了溶液浓度为 10000ppm 的氯化钙和氯化钠的数据比较。数据表明，氯化钙的去除速度较慢，且去除容量较低。溶液浓度为 5000ppm 时有相同的趋势。

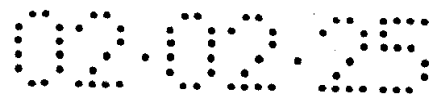


图 13 是随表面积变化的钠和钙去除速度的比较。显然，在所有表面积水平下，氯化钙的除去速度均比氯化钠低。另外重要的一点是两种盐的除去速度最大值显然均在大约 1000 平方米/克表面积处。

5 实施例 4

进行试验来评价流通型蜂窝体电极的一些优点。图 14 显示了给定电极对在同样的电位差、相同实验条件下的数据，只是电极隔开的距离如图所示那样不同。数据表明，在相隔距离小于 3.4 毫米(较大的距离)的情况下，去除速度或容量很少有或没有差别。在相隔 6.8 毫米时，最初的除去速度仍相同，只是容量稍有下降。在非常大的间距(15 毫米)时，性能显著降低。因此，在制作该装置时，电极相隔距离最高可达 4 毫米。电极之间的间距大能使装置的制作有相当大的灵活性。

图 15 中描述了另外重要的一点。该图显示了流通型蜂窝体电极与平板电极(水在电极周围流动)的数据比较。电极用相同的方式、相同的组合物制作，具有相同的碳结构。这两类电极对有相同量的碳。试验在溶液浓度、施加电压等相同的条件下进行。如图所示，蜂窝体电极性能比平板电极好得多，因为蜂窝体的表面积与体积之比高。蜂窝体的离子除去总容量高 3 倍，高的初始除去速度可维持长得多的时间(20 分钟)，而平板电极则只有 5 分钟。

20 实施例 5

如实施例 1 和实施例 2 所述制作活性炭电极结构。在正方形截面的蜂窝体结构中钻出直径约 50 毫米、厚约 5 毫米的电极。在电极的一面上溅射钛至厚度约为 3 毫米。将厚约 0.8 毫米的钛导线缠绕在电极周围，作为引线。制作出 16 个这样的电极。

从聚甲基丙烯酸甲酯块中加工出如图 6 所示的结构作为电极的外壳。在外壳上开一些出气孔，使每个电极对有一个出气孔。将所有这 16 个电极插入外壳中。然后关闭外壳，使水流入。通过出气孔使空气排出系统，然后密封。系统密封后，就使电极交替地连接 2V 电源的正极和负极。用蠕动泵将 300 毫升 500ppm 氯化钙溶液泵送通过该系统。如图 16 所示，在大约 20 分钟内，约 95% 的氯化钙被除去，在大约 1 小时内，接近 100% 的氯化钙被除去。

30 应当理解，尽管本发明参照某些描述性的具体实施方案作了详细描述，但不应认为本发明局限于这些描述，而是可在不脱离本发明精神和所附权利要求范围内可以其他方式运用。

说明书附图

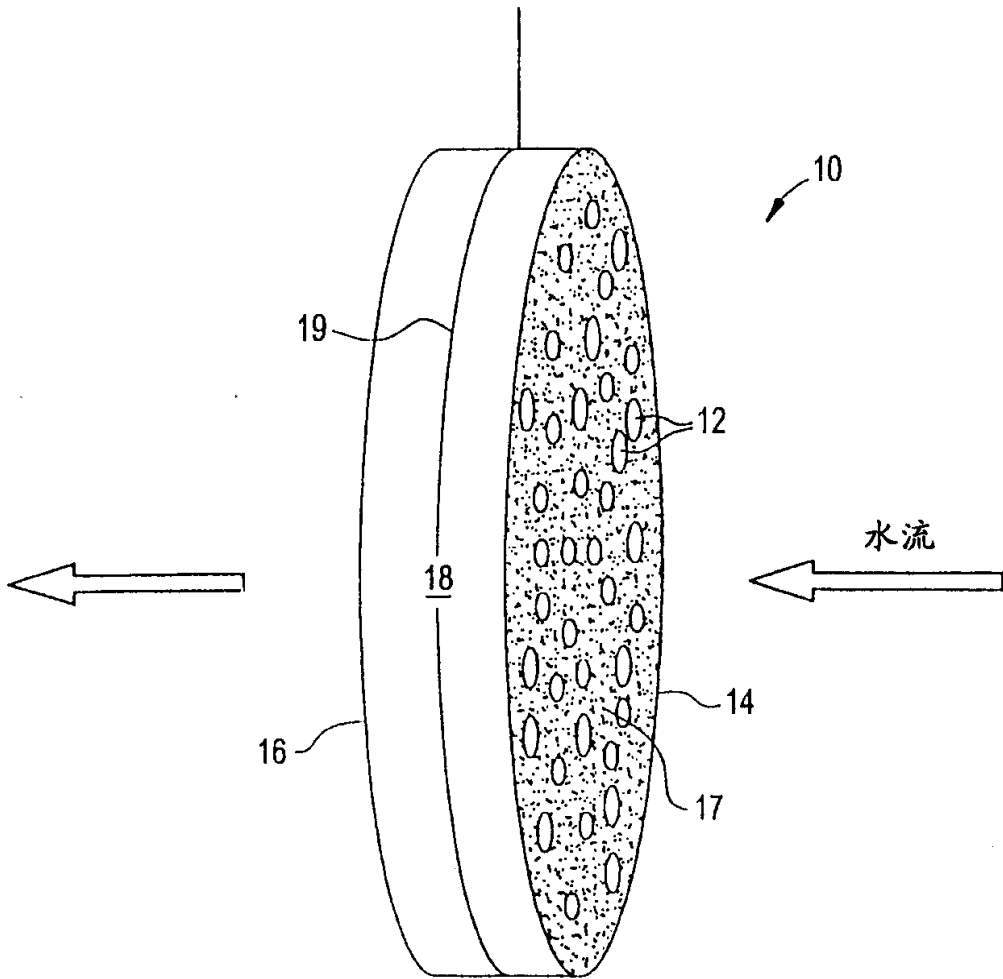


图 1

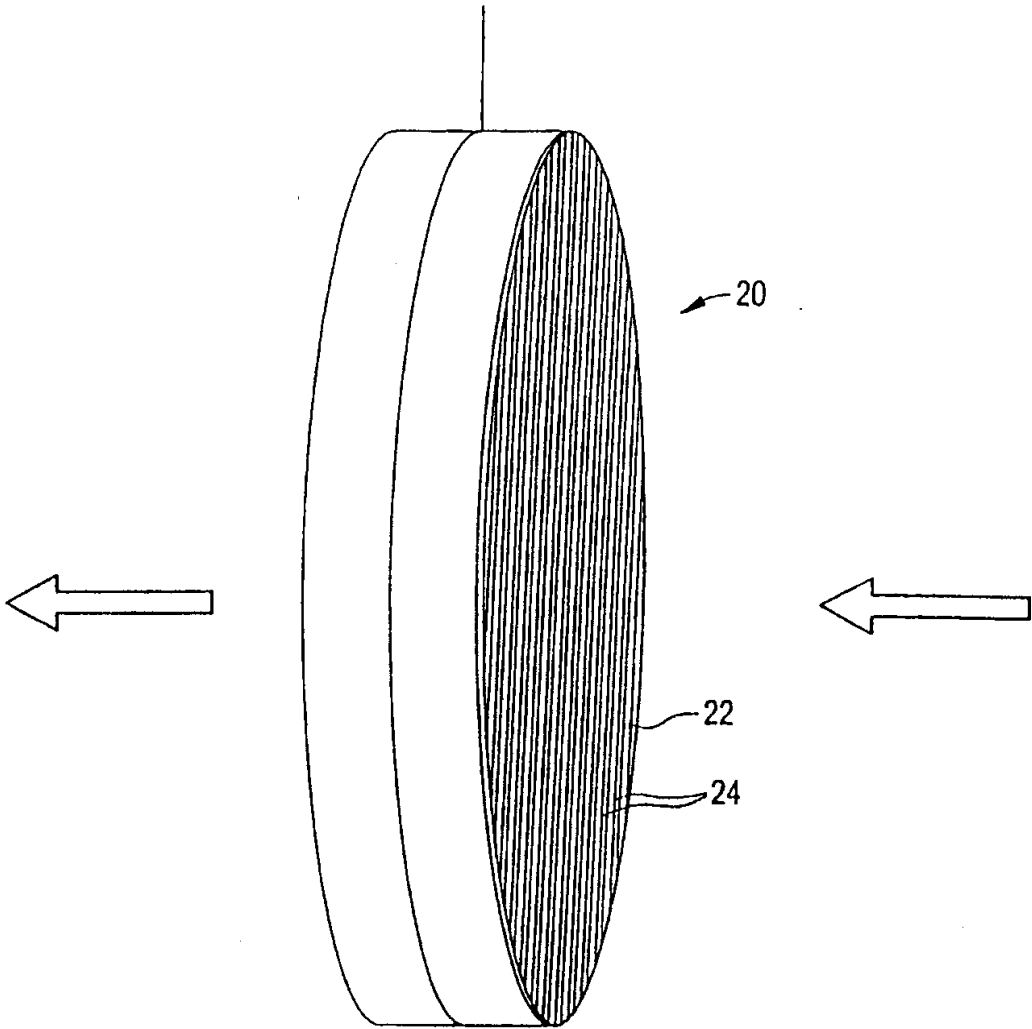


图 2

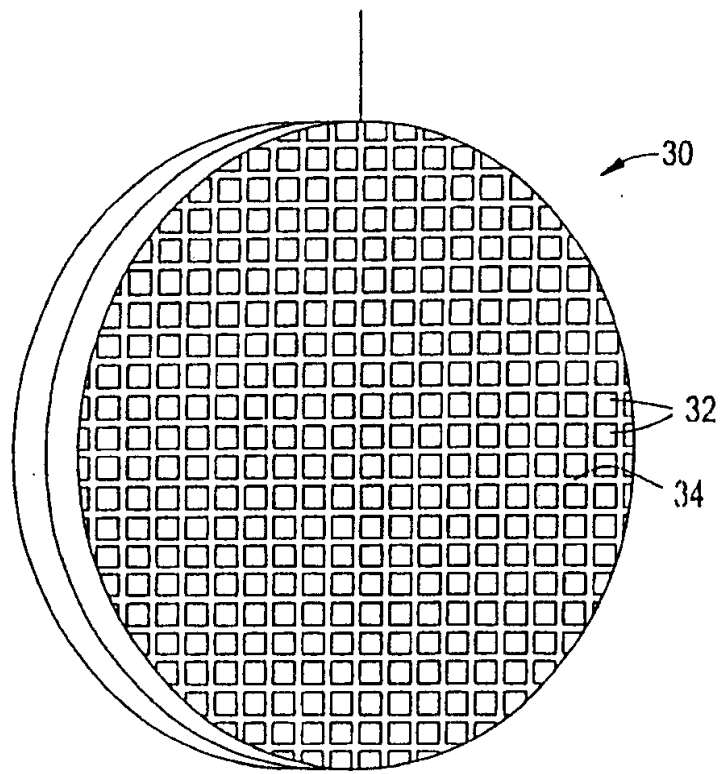


图 3

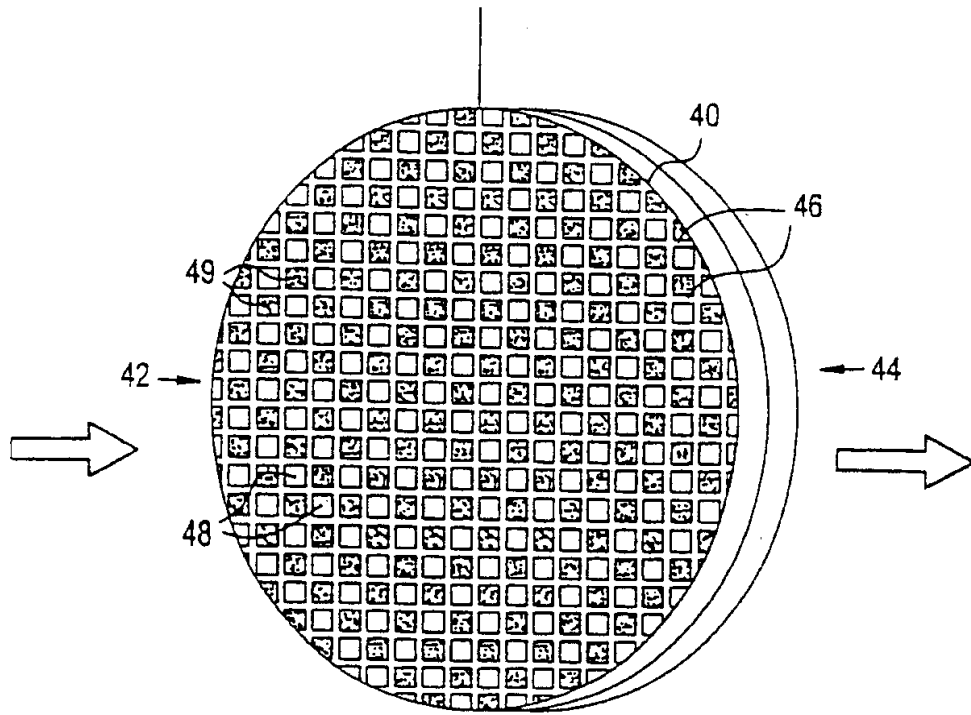


图 4

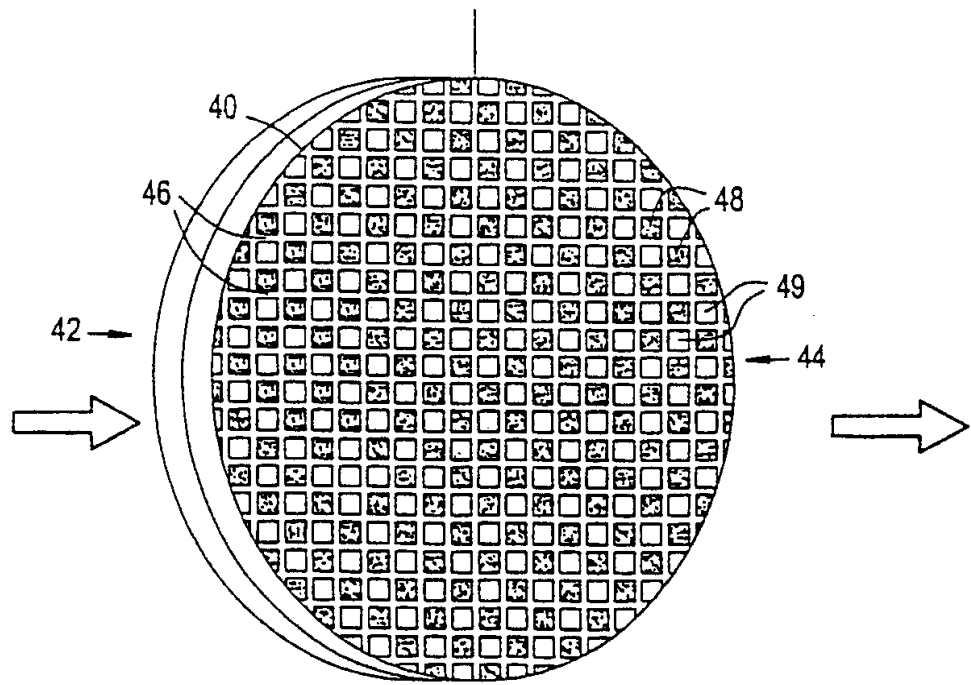


图 4A

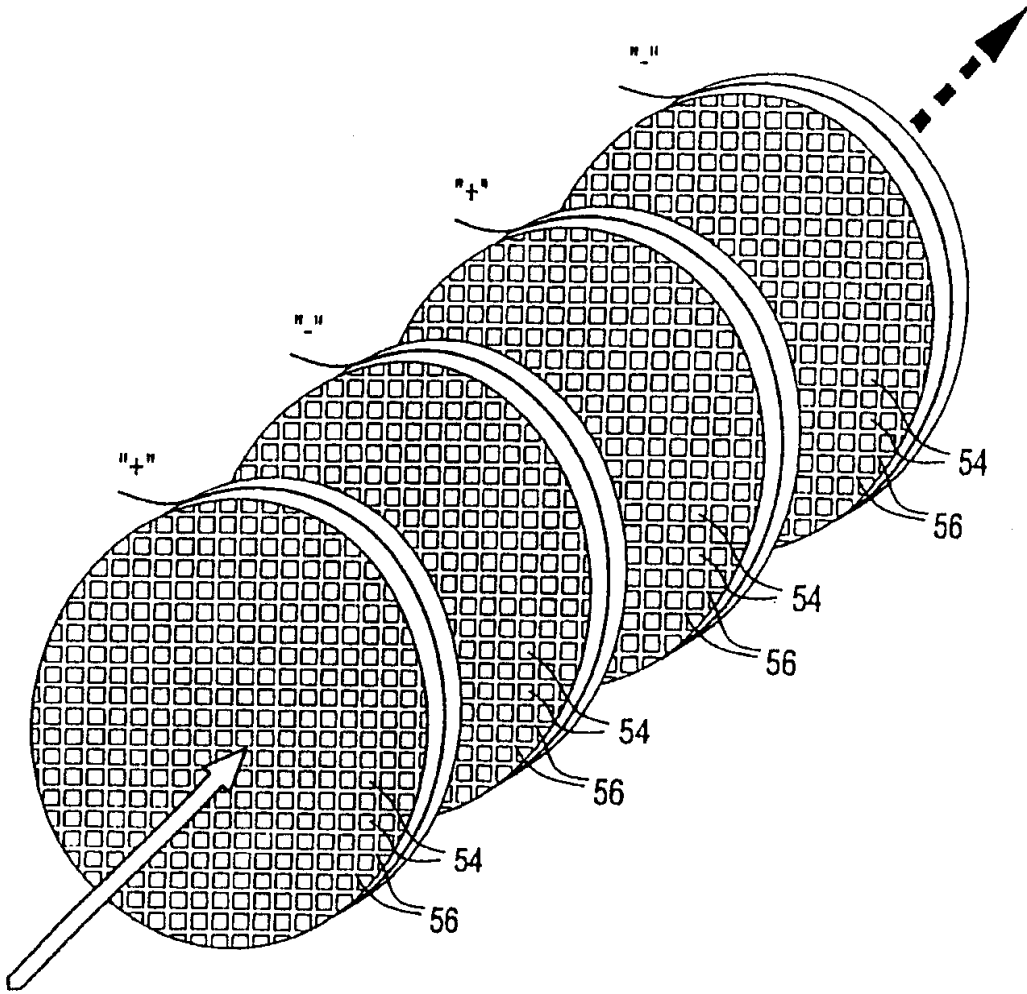


图 5

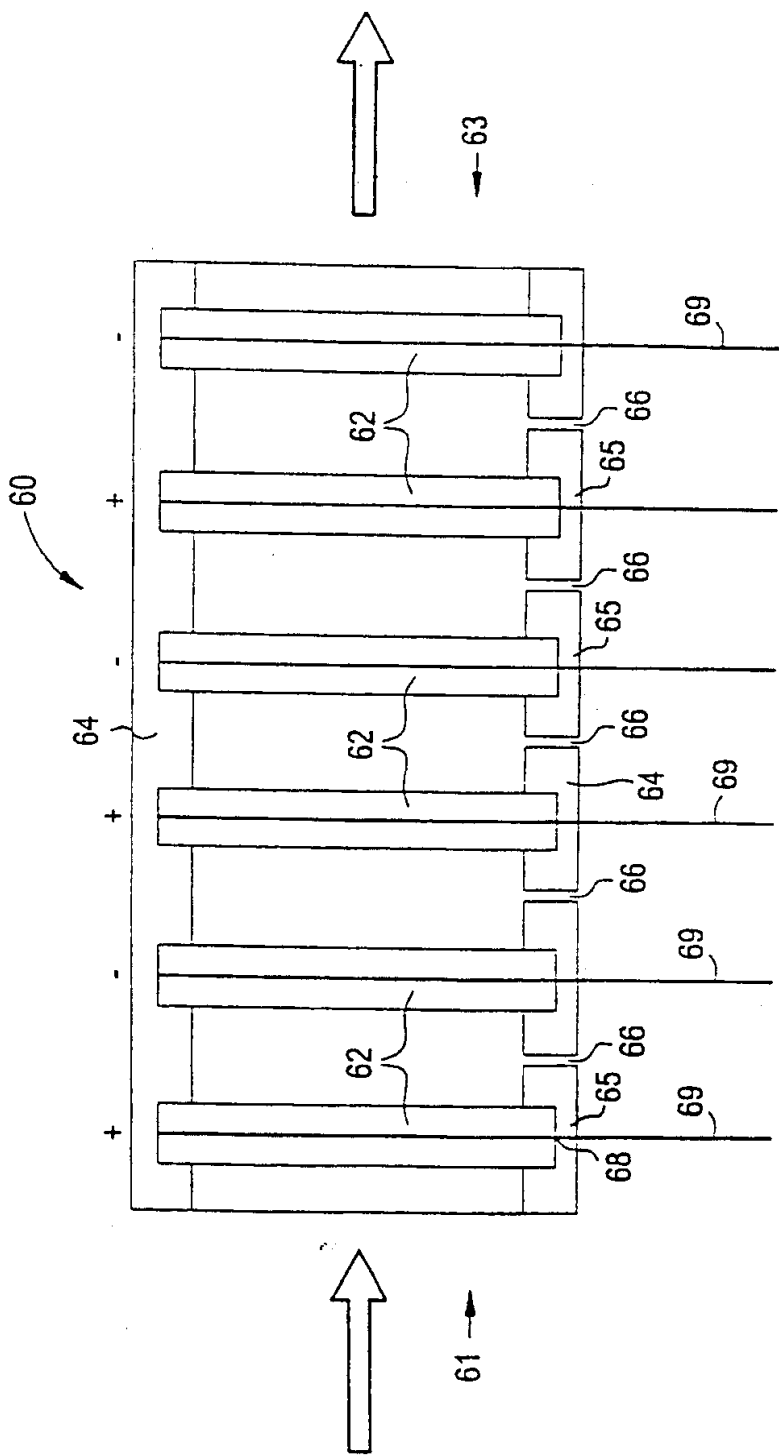


图 6

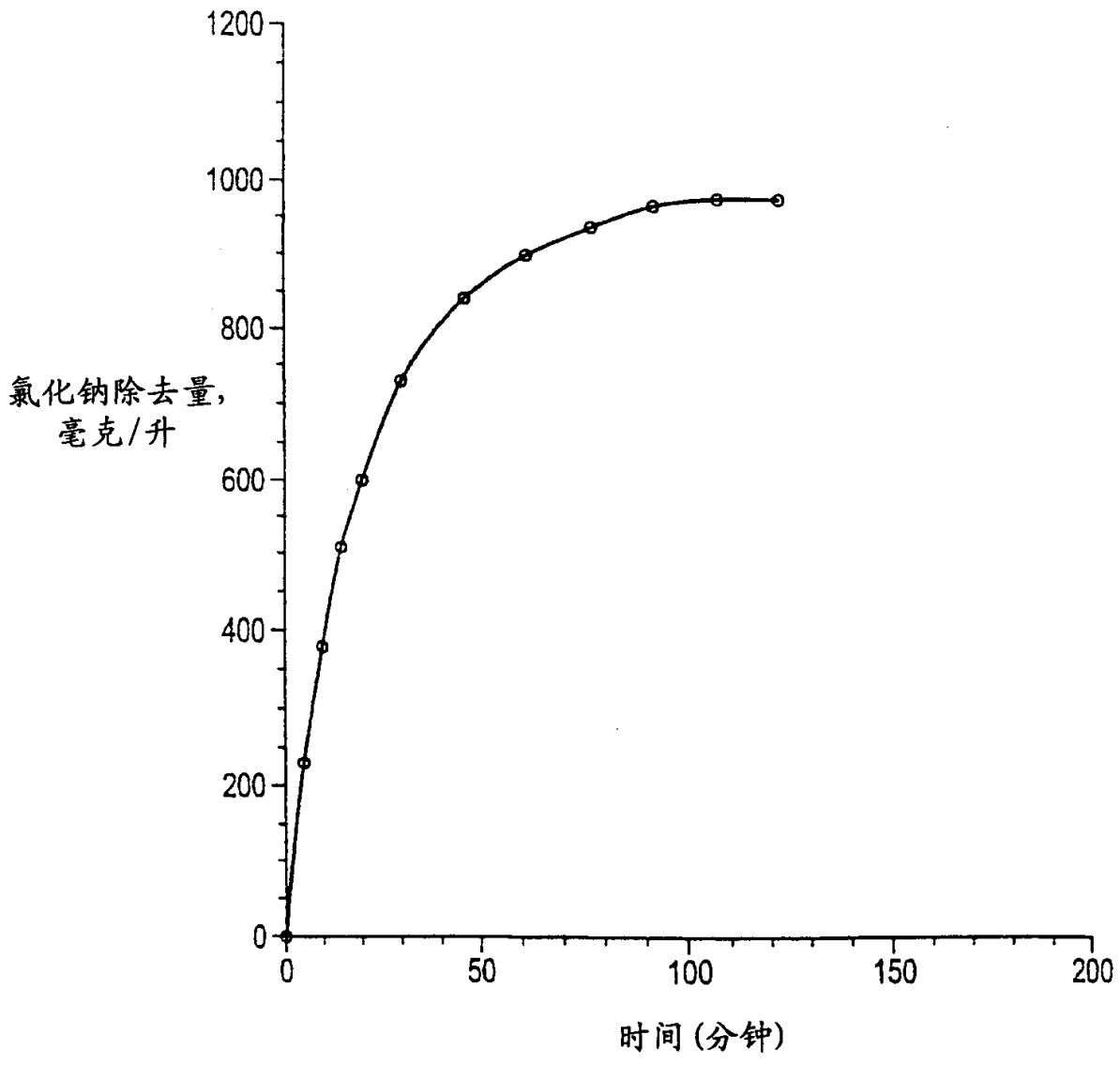


图 7

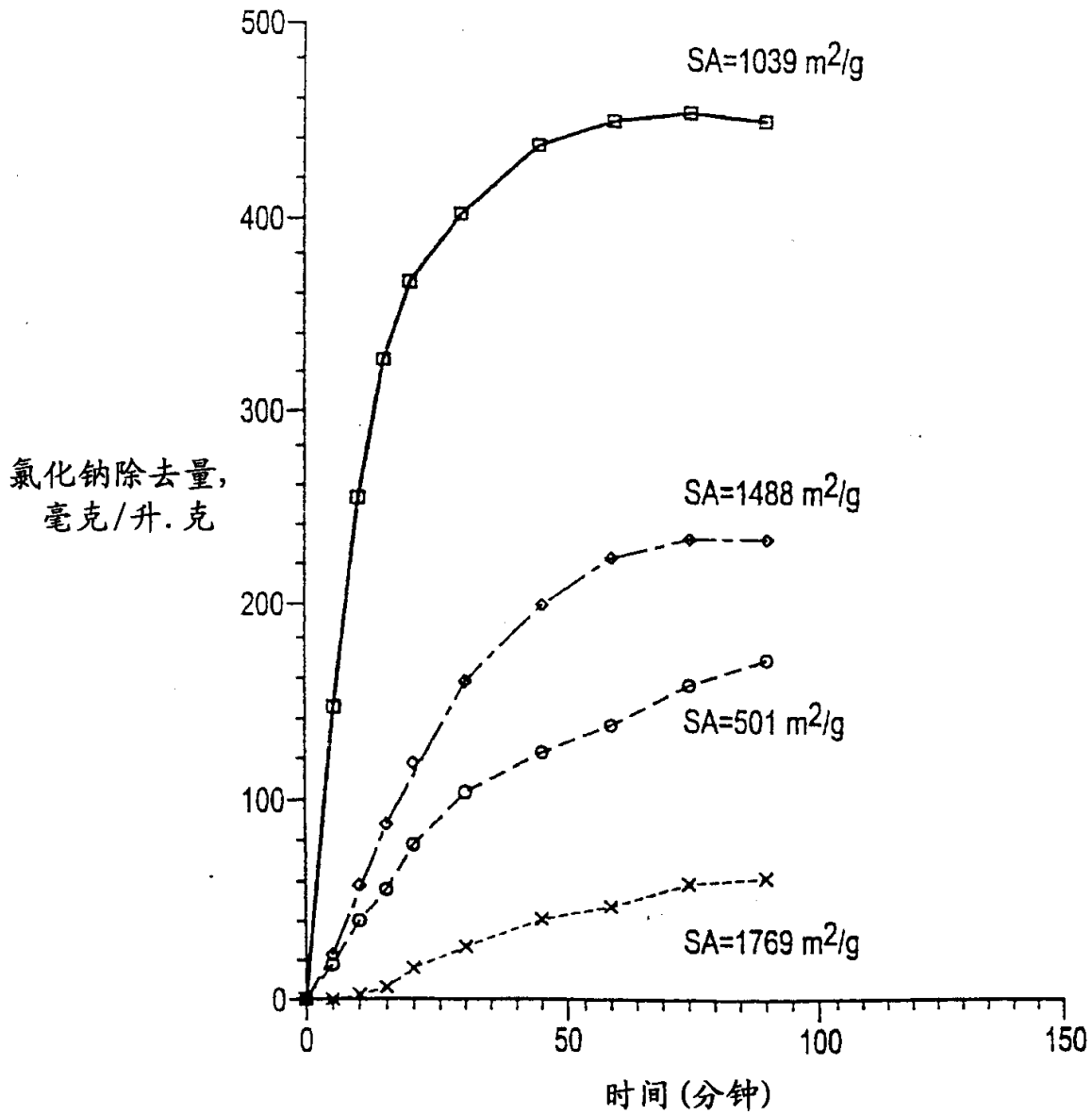


图 8

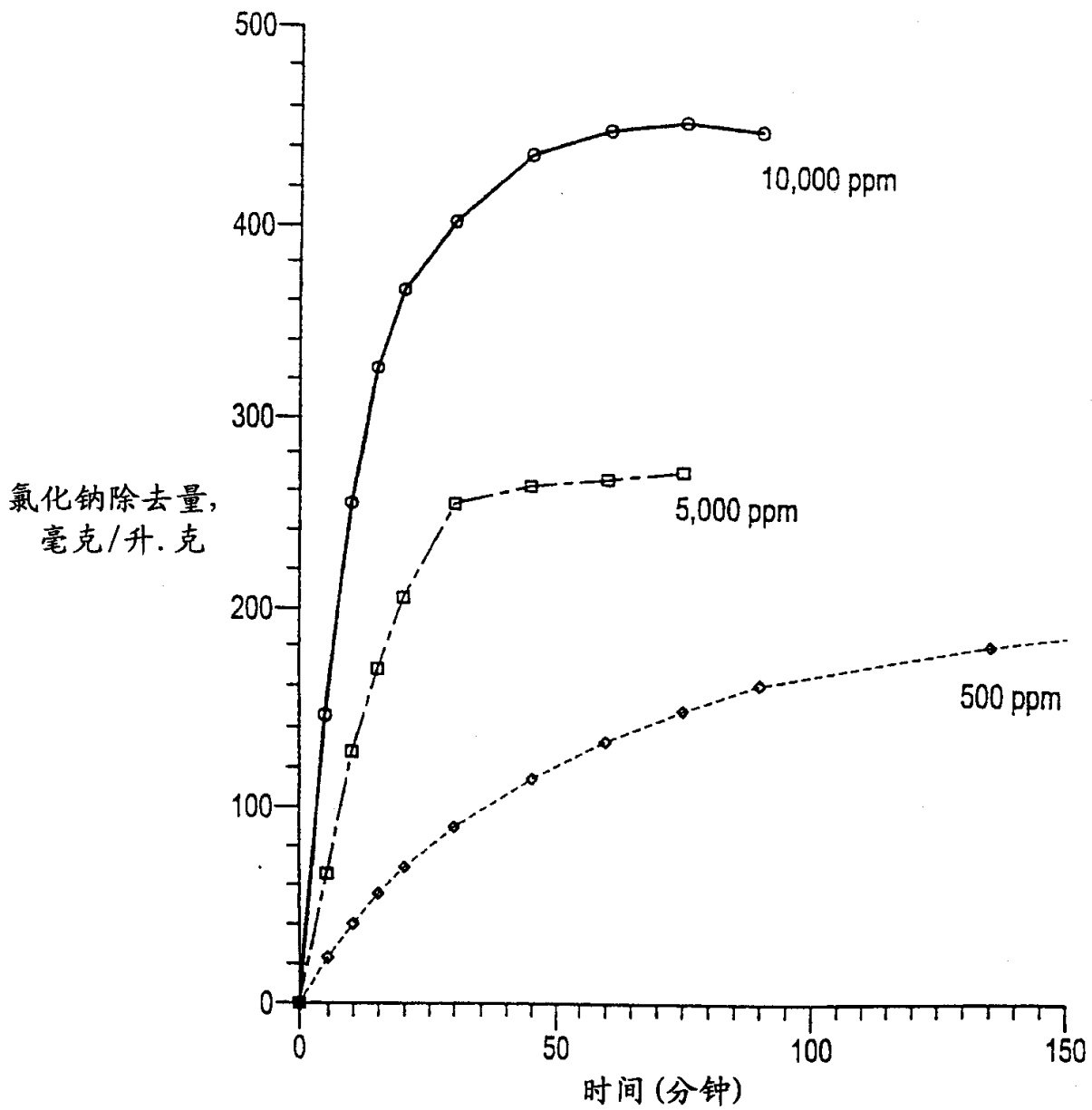


图 9

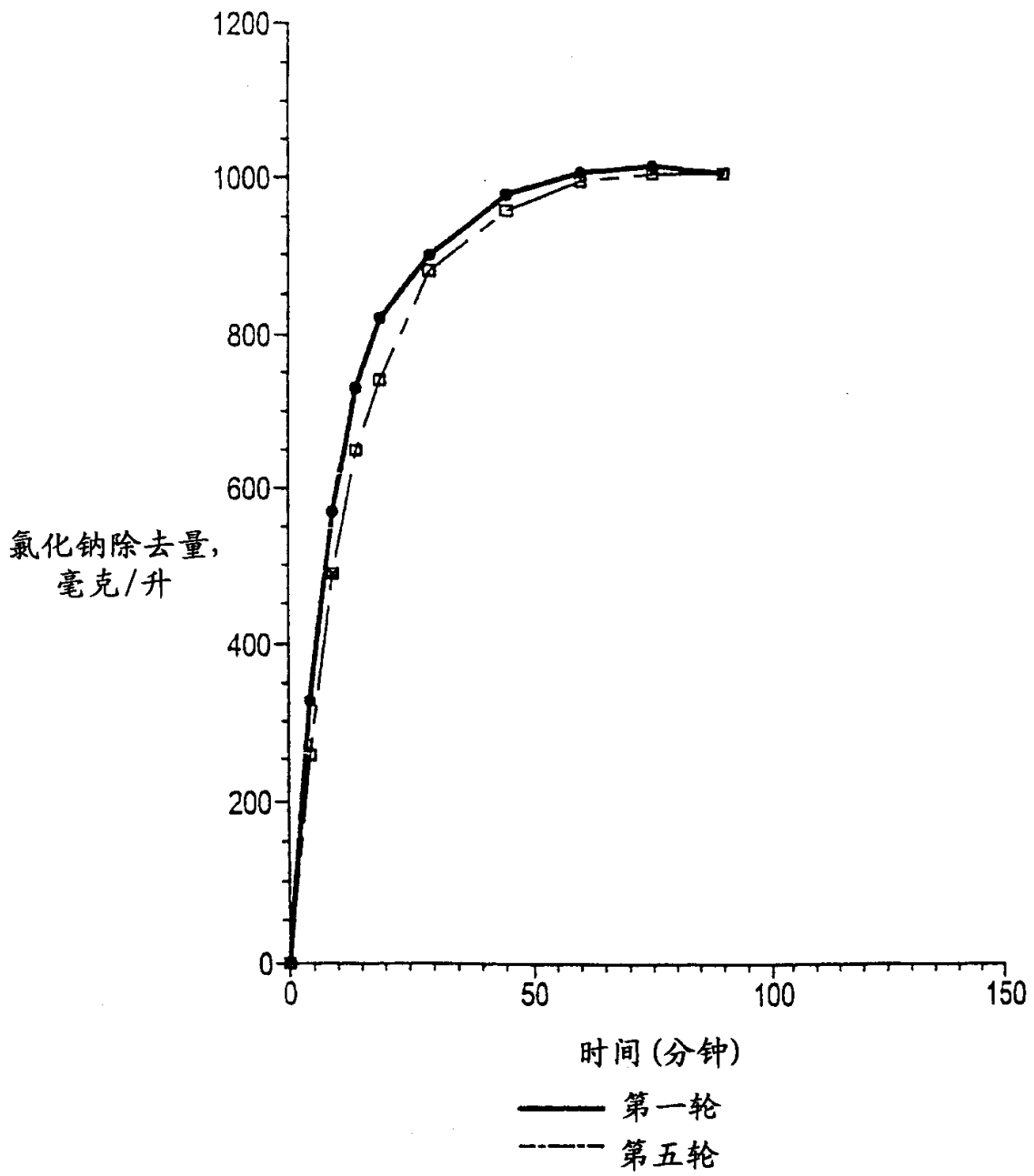


图 10

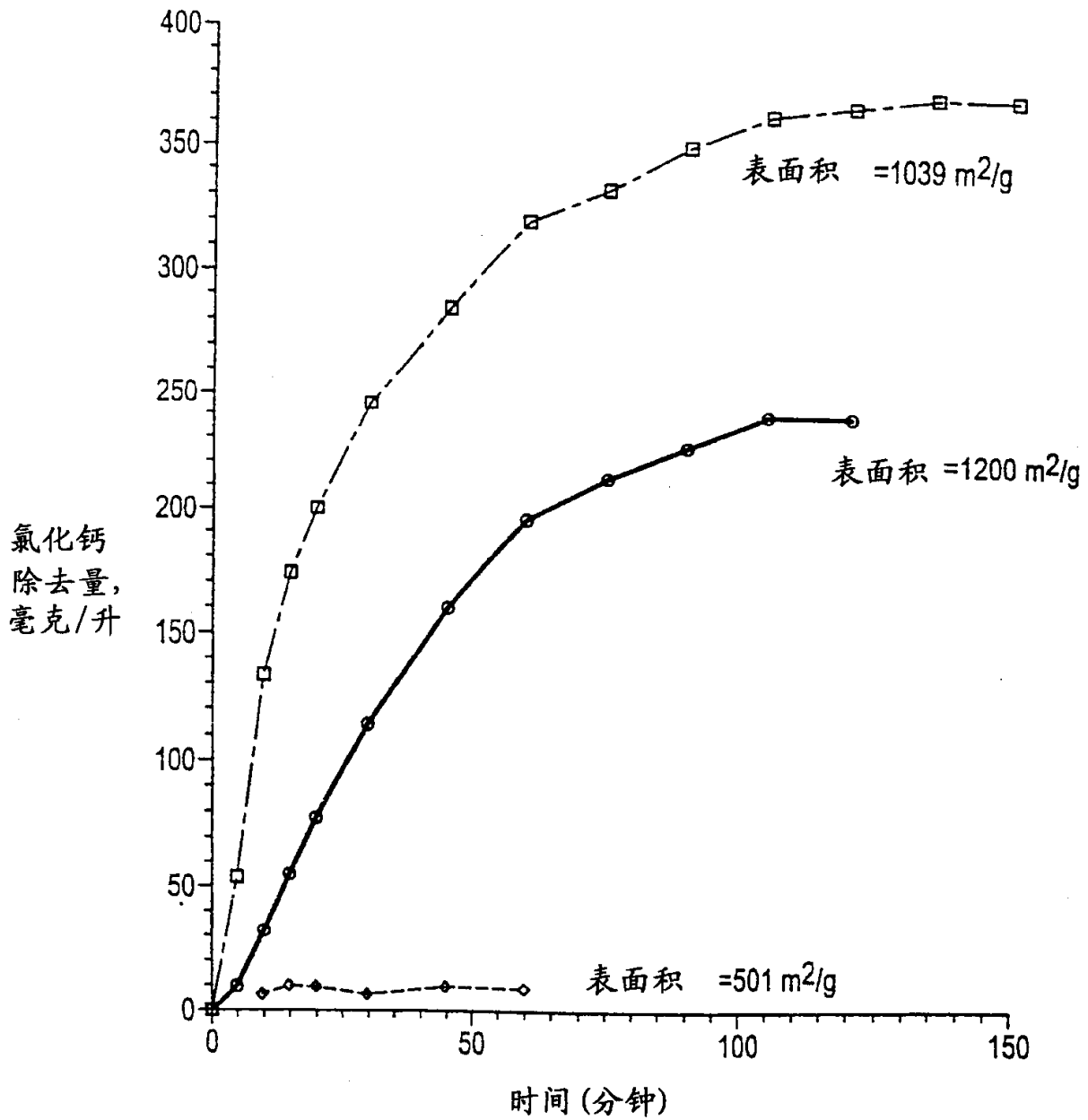


图 11

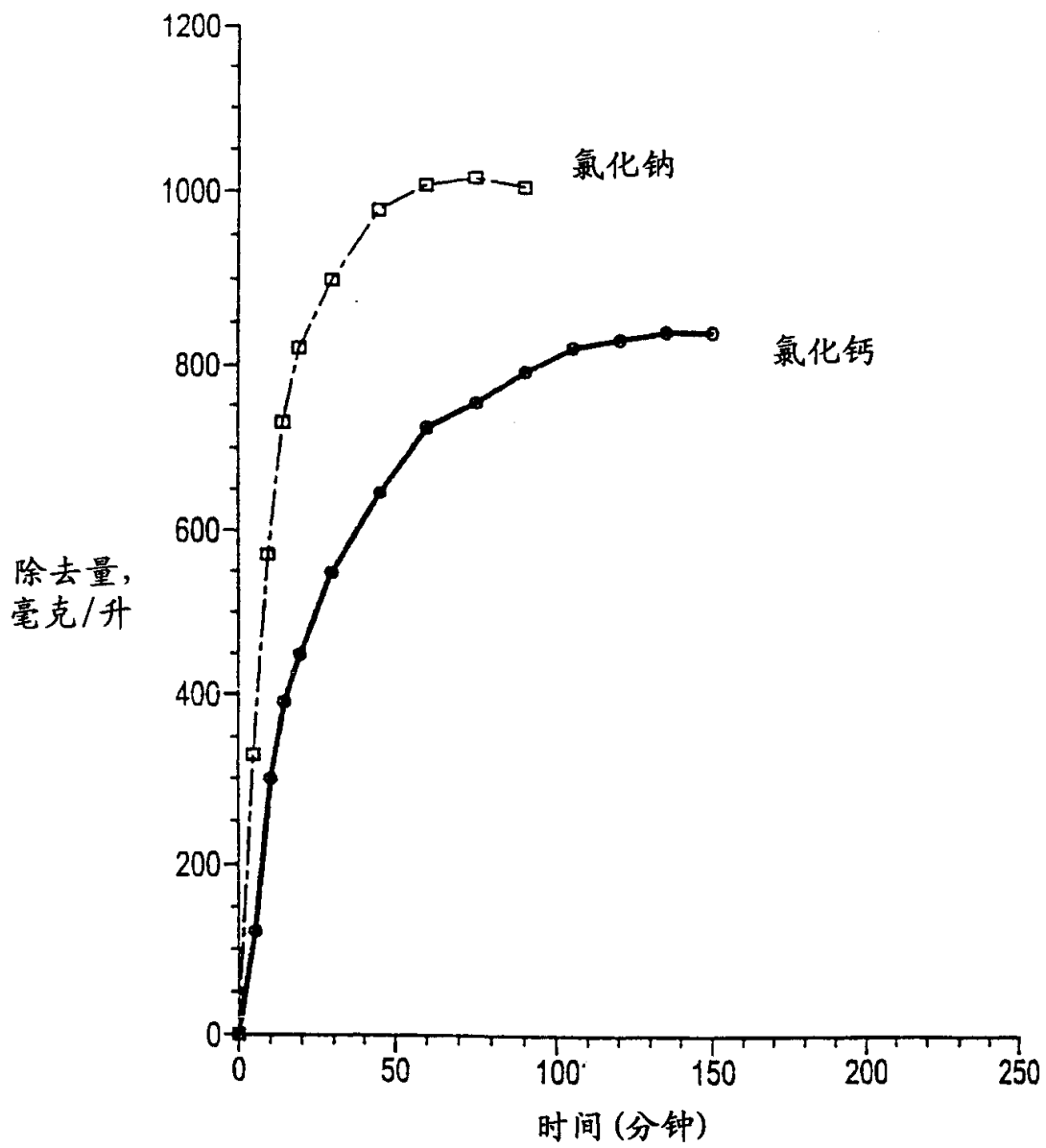


图 12

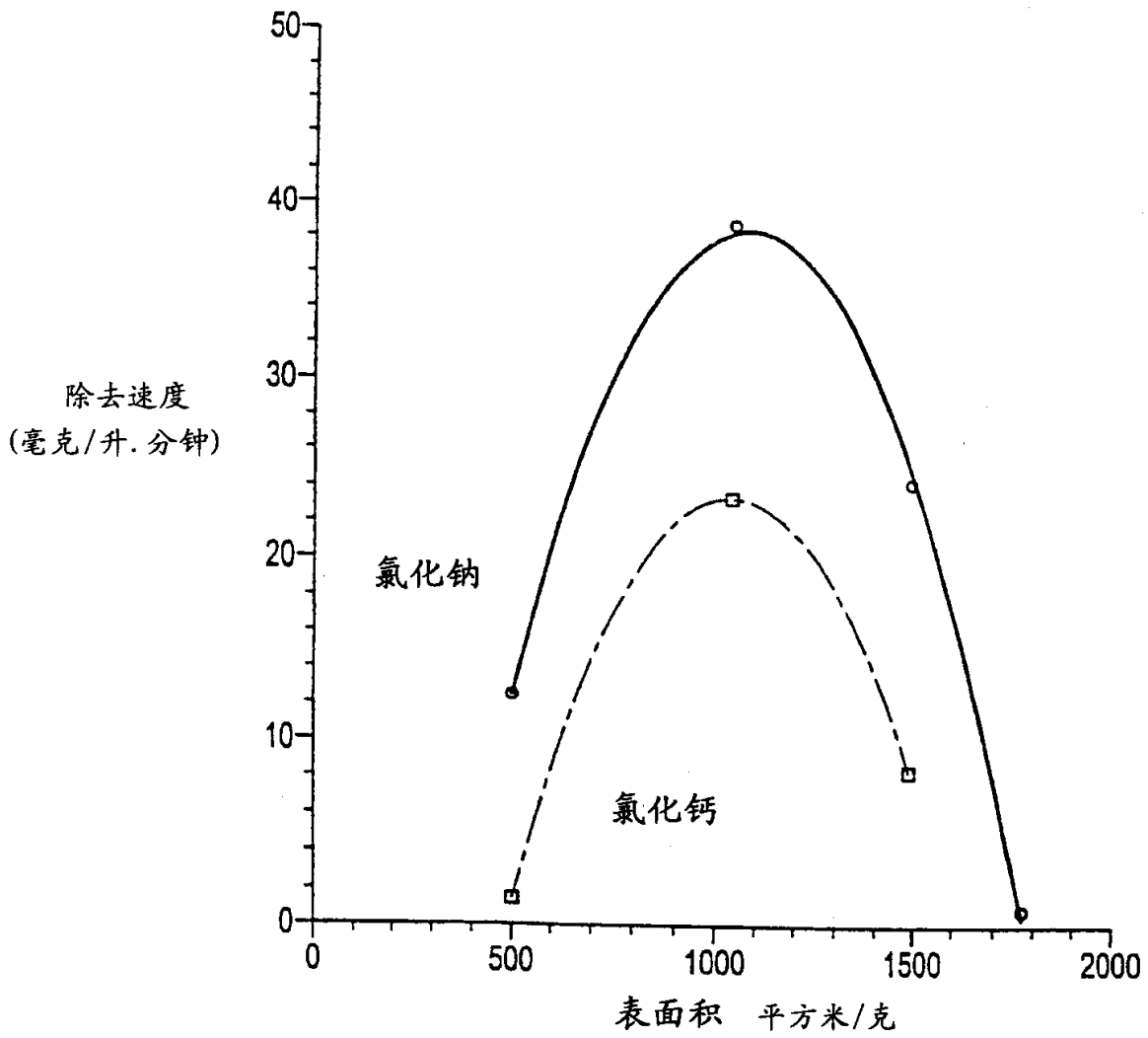


图 13

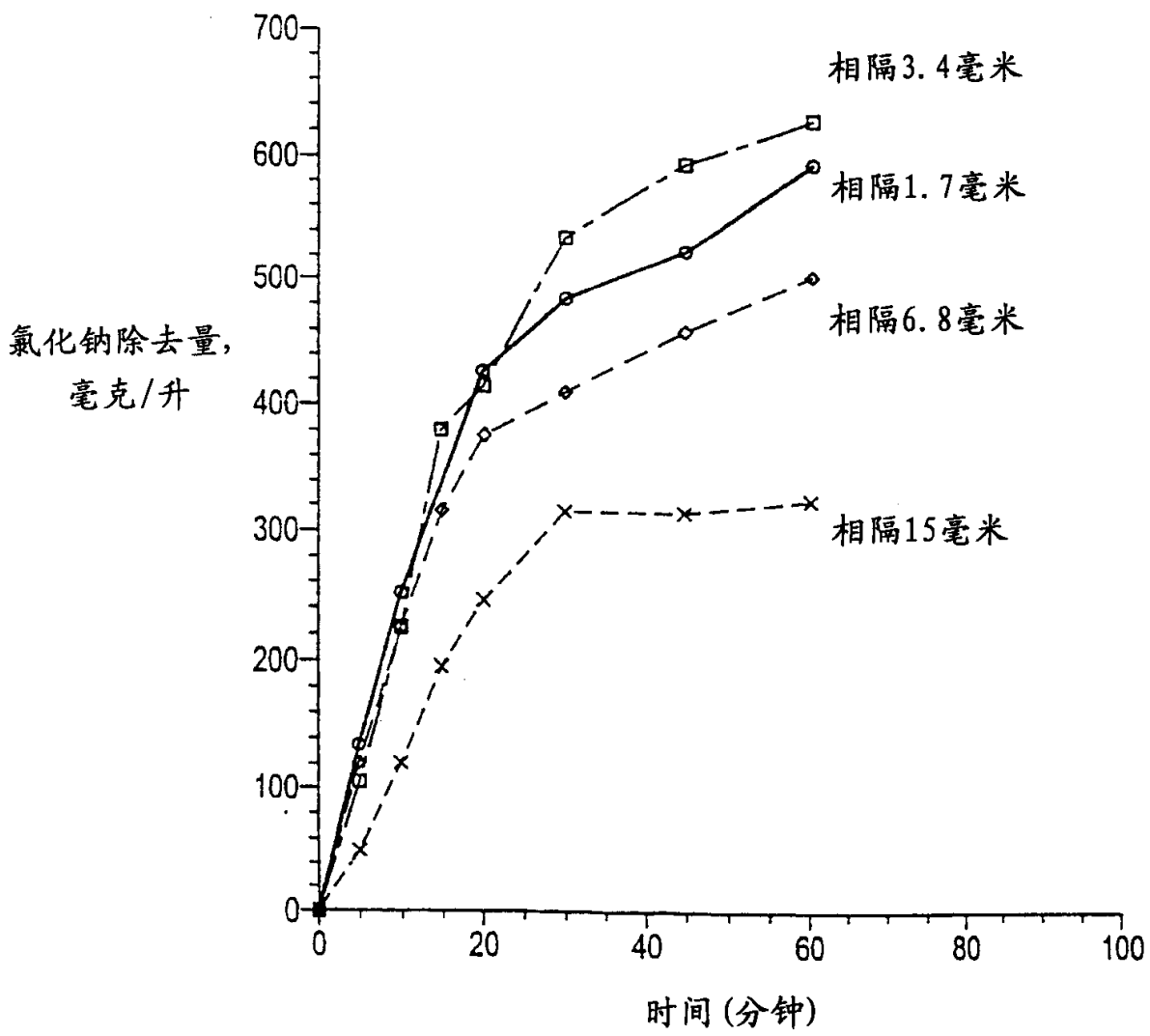


图 14

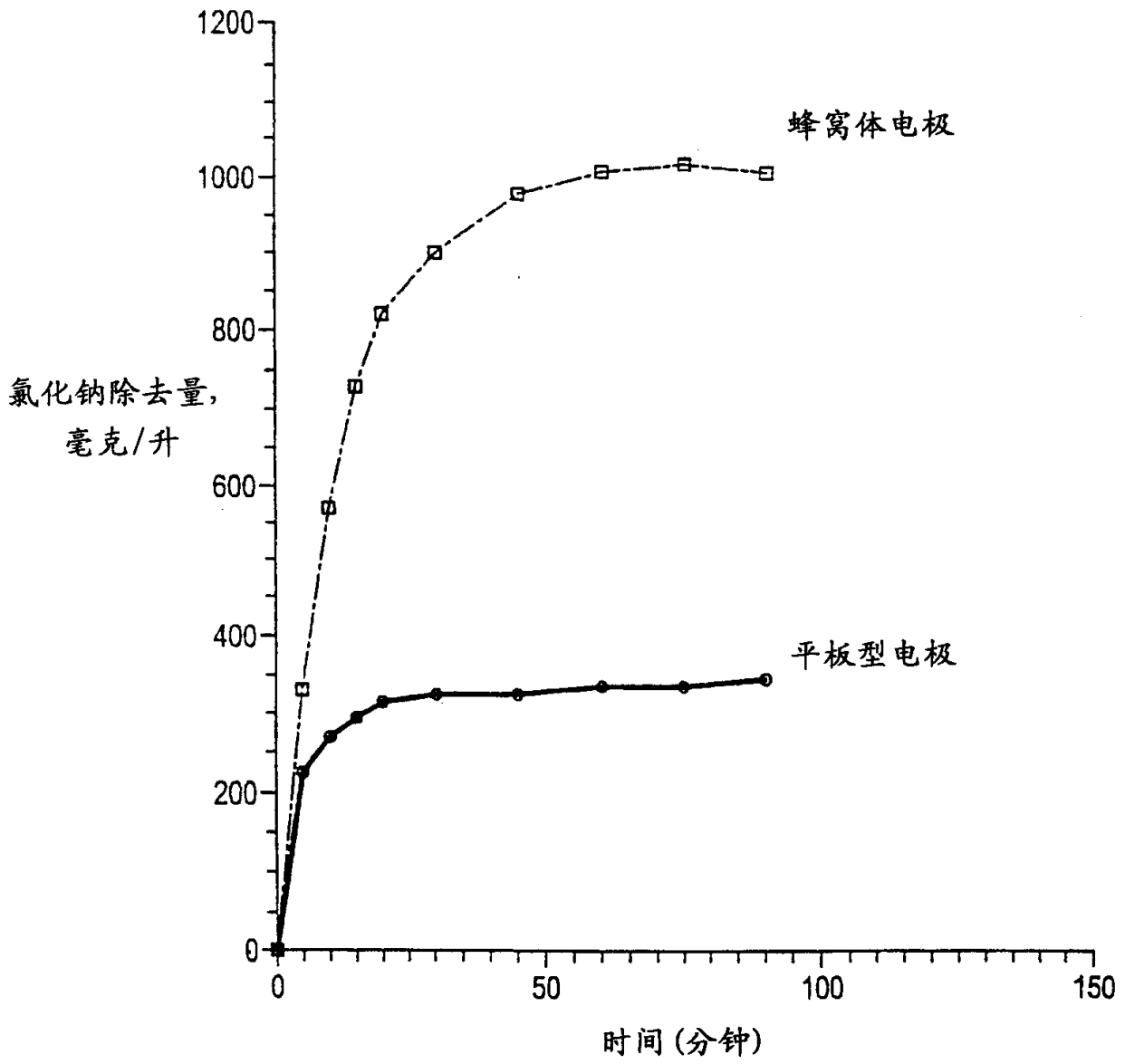


图 15

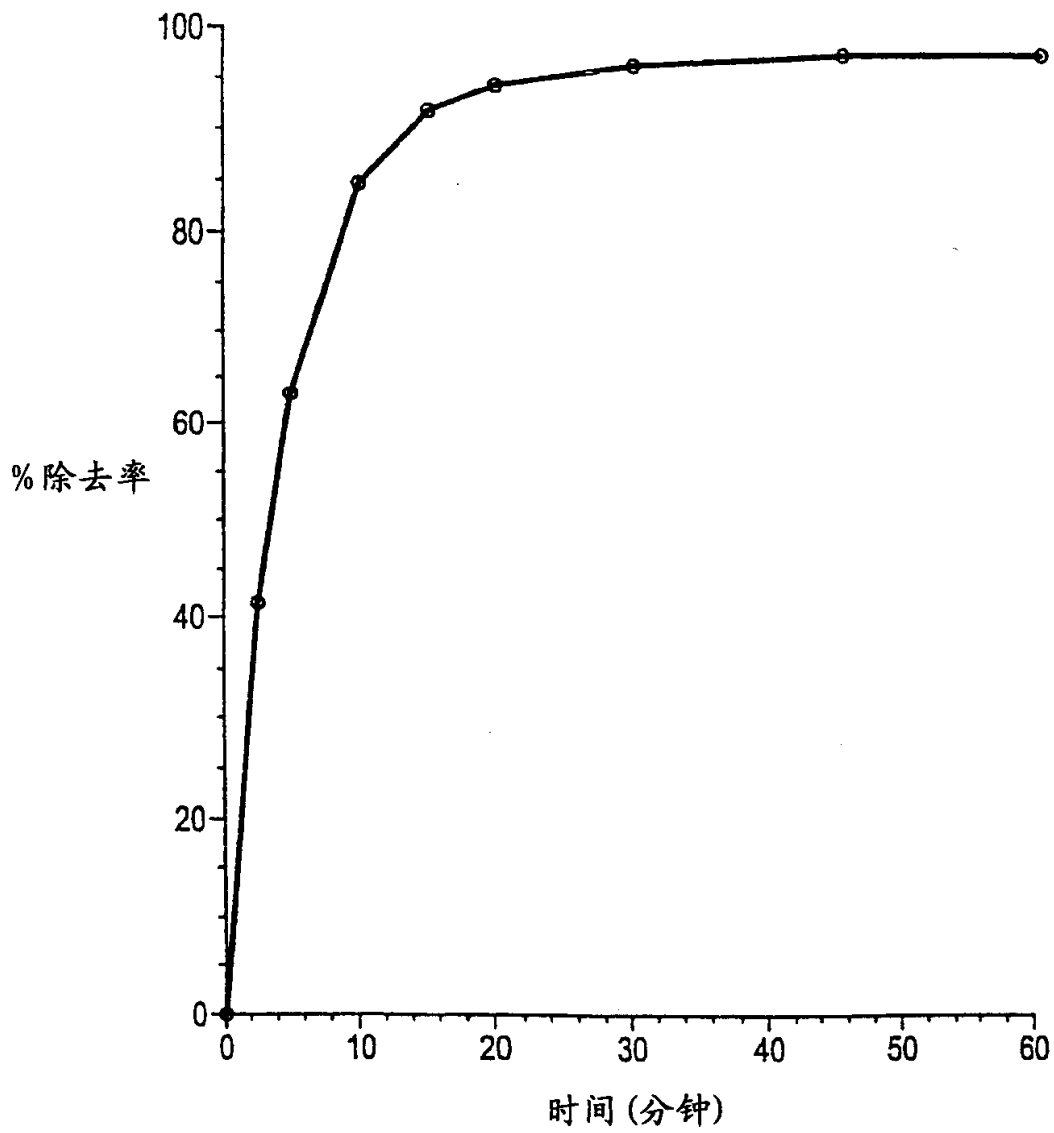


图 16