[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C02F 1/461
C02F 1/46 //C25B15/02

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95193035.4

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147802A

[22]申请日 95.4.11

[30]优先权

[32]94.4.12 [33]AU[31]PM4983

[86]国际申请 PCT/AU95/00203 95.4.11

[87]国际公布 WO95/27684 英 95.10.19

[85]进入国家阶段日期 96.11.12

[71]申请人 伯雷特PTY有限公司

地址 澳大利亚南澳大利亚州

[72]发明人 皮特·萨德勒

约汉·科西奇

[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

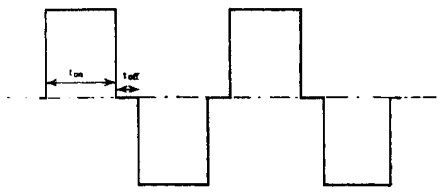
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 电解水处理

[57]摘要

通过具有至少一对电极的反应器的液体的处理。对液体施加直流电流以提供下列效应中的任一个：氯化处理、直接消毒或不需要的固体或元素的去除。转换通过电极的电流的极性以增长电极的使用寿命。在极性转换之间保持一段零电流时间以延长电极的寿命。



权 利 要 求 书

1.一电解水处理装置，包括：一个或多个反应器，每个反应器有一存液箱和一对或多对电极；为每个反应器配置的电源，所述电源向电极提供电压和电流；用于控制提供给电极的电压和电流的一控制器，它周期性地转换电极上电压的极性，并在转换过程中在第一极性和第二极性之间有一加给电极零电压的时间。

2.权利要求 1 的装置，其中零电压时间足以使电极间的反电动势下降至少 50 %。

3. 权利要求 1 的装置，其中零电压时间足以能使电极间的反电动势恢复到零。

4. 权利要求 1 的装置，其中零电压时间大于 15 秒。

5. 权利要求 1 的装置，其中零电压时间大于 30 秒。

6. 权利要求 1 的装置，其中零电压时间是这样的：电极所加电流与极性转换时的反电动势之和不超过上述电极的额定最大电流密度。

7. 权利要求 1 的装置，其中每个反应器包括多对电极。

8. 权利要求 7 的装置，其中每个反应器具有偶数电极。

9. 权利要求 1 的装置，还包括一台或多台流体泵，使流体流过一个或多个反应器。

10. 权利要求 1 的装置，还至少包括一监控器，监控反应器的工作，并向控制器提供信息，该信息可使控制器改变一台或多台反应器的电压、电流或极性中的任何一项，并/或改变每一反应器的开动时间。

11. 权利要求 1 的装置，包括一流量计，测量通过装置的水流量，水流量低于设定限值时，反应器便被关掉，从而防止气体积聚。

12. 权利要求 1 的装置，包括一还原氧化探测器和一固体掺入装置，所述固体掺入装置在所述还原氧化水平超过一设定极限值时由所述控制器启动而掺入固体。

13. 权利要求 1 的装置，包括一限流器，限制加给电极的电流。

14.一种液体的处理方法，包括步骤：使被处理液体通过反应器，每个反应器有一液体容器和一对或多对电极；加电压和电流于上述电极两

端；周期性转换电极上电压的极性以及转换极性时在原有极性和相反极性之间有一段加给电极零电压的时间。

15.权利要求 14 的方法，其中零电压时间足以使电极间的反电动势至少下降转换时电压的 50 %。

16.权利要求 14 的方法，其中零电压时间足以使电极间的反电动势恢复到零。

17.权利要求 14 的方法，其中零电压时间大于 15 秒。

18. 权利要求 14 的方法，其中零电压时间大于 30 秒。

19. 权利要求 14 的方法，其中零电压时间是这样的：加给电极的电流与变换时反电动势之和不超过所述电极的额定最大电流密度。

20.权利要求 14 的方法，包括把加给电极的最大电流限制到低于所述电极的额定最大电流密度极限的二分之一的步骤。

说　　明　　书

电解水处理

本发明涉及水处理的方法和装置，特别是包含水与电极相接触的一种水处理的方法和装置。

电解是用电流促进化合物分解的方法。已知在许多应用中把电解用于水的处理。这些应用包括离化水的制备、用 NaCl 制备次氯酸盐、氢气的制备。 Stoner 署名的美国专利 4384943 介绍了含水液体的一种电解处理方法和装置，以消除有害的和其他不需要的有机体。

水的电解处理还通常用于游泳池水的处理和氯化。游泳池水的一种消毒装置见 Levart 署名的法国专利 2656006 号。该专利叙述了以 100 克/小时的速率制备氯的装置。游泳池水的氯化方法和装置还见之于 Lindsteadt 署名的美国专利 2887444 。不产生氯而降低游泳池中细菌和藻含量的电解系统见 Brown 署名的美国专利 4936979 。

利用电解法的水处理设备的一个问题，在于水垢积聚在一个或两个电极上。进行处理时，由于阳极处发生的氧化反应和阴极处发生的还原反应而形成化学污垢。还可能由于中性有机体的积聚而形成生物污垢。

水垢的积聚或污垢的形成对电解过程有许多有害的影响。水垢积聚时，保持电极间同一电位所需的电流增大。反之，若电流密度应保持不变，则必须增大电极之间的电位。最终达到一极限而不能继续增大电流或电压，必须清洗或更换电极。

已试图采用三种方法把形成水垢的影响降至最低限度。一种方法是研制水垢积聚降至最低限度的电极材料。另一方法是在电解液中加入添加剂（如五氧化二钒）来减慢沉积物的形成。第三种方法是定期转换电解装置的工作极性，从而在出现明显的水垢积聚之前逆变化学反应。

Bonine 的美国专利 1956411 揭示了转换极性以提高电极寿命的一种自动化装置。上面提到的 Stoner 的发明涉及转换极性以提高电极寿命，但是该发明断言：为了尽可能连续地在电极两端施加电流，以在尽

可能短的时间内完成极性转换，必须在转换时提供高于正常状况的电流。Spirig 署名的英国专利 2048944 也叙述了有一手动极性转换开关的电解装置。

本发明的一个目的是提供一种包含水与电极接触的装置和方法以提高上述电极的使用寿命和效能。

本发明的一种形式的一个目的在于提供主要用于游泳 池氯化的电解水处理装置。

本发明的一种形式，尽管不一定是唯一的或最完备的，所提出的一种电解水处理装置包括：一个或多个反应器，每个反应器有一液体容器和一对或多对电极；每个反应器的一台动力装置，该动力装置为电极提供电压和电流；用于控制提供给电极的电压和电流的一控制器。其中，电极所加电压的极性周期地转换，因而在一种极性和另一极性之间有一加给电极零电压的时间。

最好零电压时间足以能耗散电极间的反电动势。

电解水处理装置可以因所需反应器输出量不同而具有多个电极。虽然以偶数电极为好，但可以是偶数或奇数电极。

最好本装置还有一台或多台流体泵使流体流过一台或多台反应器。

最好本装置还有一些监控器，用以监控反应器的运作，并向可以改变反应器运作的控制器提供信息。控制器可以改变一台或多台反应器中的电压、电流和极性，并能改变每一反应器的运作时间。

最好本装置有一限压器，把工作周期(duty cycle)电压限制到小于电极额定容量的二分之一。

本发明的另一形式可以被认为属于一种液体的处理方法，包括步骤：使被处理液体流过反应器，每一反应器有一液体容器和一对或多对电极；在上述电极两端加电压和电流；周期地转换加给电极的电压的极性，在转换极性时，在原来极性和相反极性之间有一加给电极零电压的时间。

在一种形式中，零电压时间足以能使电极之间的反电动势至少下降切换时的电压的 50 %。

另一种形式是，零电压时间与电极所加电流与切换时的反电动势之

和不超过上述电极的额定最大电流密度。

为深入理解起见，现将根据几种实施例介绍本发明，实施例的介绍参照附图进行，其中：

图 1 为本发明的电解水处理装置的方框图，示出了反应器的一般控制；

图 2 为反应器示意图，示出了电极、一传感器和反应器外壳的配置；

图 3 为优选反应器的局剖视图，示出了外壳内极板的配置；

图 4 为流程图，示出了多个反应器的应用；

图 5 为一电极以正反极性的工作周期工作时的定时曲线，包括两工作周期之间电压为零的无功周期；

图 6 为本发明应用范围示例；

图 7 为具有图 4 所示那种多反应器的实施例的控制框图；

图 8 为实验经验数据，示出由本发明一实施例所得电动势衰减。

在所有各图中用同样的标记标示相应零部件。

为图解清楚起见，图中所示某些零部件的尺寸可能有改动和/或增大。

现在详细讨论附图。图 1 所示为一电解水处理装置的方框图。水在泵 3 作用下通过管 2 进入反应器 1，并通过管 4 排出。所示传感器 7 向可能是游泳池 等其他设备的各反应器的控制器 6 提供输入信号。所示电源 5 向反应器供电。控制器控制电源，从而能改变若干参数。控制器还控制泵，而且例如还能控制游泳池中的盐水掺入装置。

反应器 1 有若干个电导线 11 和 12 连成对的电极 10，如图 2 的平面图和图 3 的透视图所示。电极 10 由电源 5 供电。该电源为接有散热器和继电器的一变压器。它可以由外部交流电供电，向电极提供 9 伏直流电。电流可加以控制和改变，可提供的工作电流密度达每平方米电极面积 800 安培，但会因所用具体电极的最大额定值而受到不同限制。该电源的控制将在下面详细叙述。

反应器容器有一壳体 20，由增强玻璃纤维制成，最大额定压力为 1300 千帕。壳体内架装有板极 10，它们相互分开，交替排列成一个电极具有一极性，相邻的一个电极具有另一极性，并由不导电支座（图中未

示出）固定在应有位置上。每个电极有一扩张的网。在图 3 所示实施例中，每一板极约 300 毫米长、55 毫米宽。这些电极的中心间距为 6.5 毫米。反应器容器的内截面积为 65 毫米 × 65 毫米，大概 410 毫米长。应当说这些尺寸仅是一实施例的尺寸，而且其电极数量、电极形状与尺寸以及电极间距可以有很大变化。间距除随其他参数而变外，亦随通过反应器的介质的电导率而变，其可用范围为 2 毫米至超过 10 毫米。

电极可以用适于预定目的的任何材料制作，而且已知有各种适于使电流反向的电极可以应用。本发明人用适于涂覆的钛电极作了实验，如涂覆称作 EC 400 或 EC 600 的涂层，并优先选用 EC 400 。上述电极可在市场上购得。其额定最大电流密度容量为 800 安培/米 ^{2}，因此以其作为绝对最大值来调整电源，以提供不超过 800 安培/米 ^{2} 的电流密度。

这些电极具有 800 安培额定最大电流容量，超过该容量时便认为其寿命急剧下降。发现在大多数应用中，现有反应器在低得多的最大电流密度 250 － 300 安培/米 ^{2} 下使用仍产生有利结果。之所以能这样，是因为它们保持了清洁，并因为在较低电流密度下使用增加了寿命。

供给电极 10 的功率由控制器 6 控制。组成控制器的有一微处理器和装有程序的存储器，该程序决定了加给电极 10 的信号的特性。控制器通常可以是市售的可编程逻辑控制器（ PLC ）。它控制输给每个电极的输出功率，并能转换其极性。正如下面将要明显地看到的那样，控制器在多数场合下也可用来监控一些其他设备。

游泳池氯化装置各电极的典型工作波形见图 5 。一种极性的电压加给导线 11 和 12 两端，加压时间 τ_{on} 由程序控制器确定。根据具体的应用该时间 τ_{on} 可以从 5 分钟变化到 24 小时。在时间 τ_{on} 之后电压降至零，其时间 t_{off} 是可使反应器中的反电动势耗散到容许的量。接着重新加电压，但极性相反。这一周期（如图 5 所示）连续地重复进行。

τ_{on} 将随着对反应器应用场合预计的沉积物或污垢而改变。在通常的游泳 池氯化应用中，τ_{on} 调成 4 小时，τ_{off} 调成 2 分钟。在反应器如图 3 所示的其他应用中，本发明人发现下表列出的配时是适宜的。

	τ_{on}	τ_{off}
油/水分离	15 分钟	1 分钟
泳池氯化	4 小时	2 分钟
饮用水杀菌	24 小时	5 分钟
工业废水处理	1 小时	2 分钟
污水工程	8 小时	2 分钟

发现周期转换电极极性并具有时间来降低反电动势，可以大大减少污垢的形成，延长电极寿命，提高各反应池的效率。

当然，反应器用上述波形工作的周期并非持续不断，可以是与应用相适应的工作周期。因此，家庭游泳池或许只需要每天开动一反应器 2 小时。公共游泳池将连续地开动长得多的时间。所需使用时间可如下面所述加以监控。另一方面，饮用水的供应当然希望连续处理。反应器工作时间可以由控制器根据设定的时间加以控制，从而在游泳池使用高峰已经确定时，反应器可在设定的时间工作。但是，最好控制器能接收传感器作为对与所执行功能相关的参数的反应而产生的输入信号，以在这些参数达到极限值时启动反应器。

在许多实例中会要求有一个以上的反应器（如图 4 所示）排成一排反应器 20。它们或者如图 4 所示配置成用一个公用的入口 21 和出口 22，或者用各自的入口或出口。控制器可以配置成分别控制每个反应器。需要较大流量时，4 个反应器全都可以工作，需要较小流量时，可通过关掉反应器和相应的阀 23 逐步关闭反应器。这就使装有这种处理装置的设备的可工作范围有较大的灵活性。

多反应器处理装置中微处理器的一种功能示于图 5。在这一实施例中，电源由导线 14 提供。控制器 6 控制各功率控制器 15（每一反应器一个）的工作。功率控制器 15 的电力由变压器 17 变换。反应继电器 16 由控制器 6 控制，它决定导线 19 上供给反应器的电流的极性。一气体监控器（未示出）的信号由导线 18 输给控制器 6。微处理器根据所需的处理量选择启动哪些反应器。例如，在图 5 的

实施例中，两个反应器可连续工作，另两个反应器在需要增加处理量时才会工作。阀门和传感器的控制线路未在图中示出。

在适用于游泳 池的一实施例中，所需电解作业量尤其取决于池中的清毒量。在这一应用中，一反应器中溶液的氧化还原值由传感器 7 监测，并作为对程序的输入提供给控制器。另外，还可以装备一 PH 传感器或一电导率计，两者的读出数据可以提供给控制器，从而在达到它们各自的极限或达到由一个或多个读数得出的极限时，由控制器按需要启动或关掉一个或多个反应器。

可以装备另一传感器来测量气体的积累量。该传感器可以是测量流过反应器或流过通向反应器的管道的水流量的传感器。在流量降到一限值以下时，控制器关断反应器，因而出现不了可能发生爆炸的气体积累。当然，当水流中止时便将发生气体积累。气体探测器提供一安全因素，它通过监测反应器中的氢、氧量避免爆炸性混合气体积聚。

在一组两个或多个反应器的场合，控制器还可以考虑到手工切断其中的一个反应器。因此，在反应器中一个反应器必须维修并必须予以拆除的场合，其他反应器必须承担相应的补偿工作量。

装置也可以连续工作而不与传感器输入信号发生关系。将会看到，控制器中的微处理器可以用于所能选择的这样和那样的工作方式。

功率控制器 15 也提供一安全因素，它有一可选择的极限电流来防止装置电流过载。极限电流和工作电流受控制器 6 控制。用于所示反应器的极限电流为 25 安培。假定一反应器的电极总面积约为 0.1 平方米，则这些电极的电大电流密度不会超过每平方米 250 安培。该值明显低于所选电极的额定最大容量（每平方米 800 安培）。如果本发明能保持电极清洁和保持与所处理液体接触的电连接线完整，这样的电流量对多数操作是完全适宜的。所用电流小于额定最大容量的二分之一能增大电极寿命。

下面给出本发明的作用的解释。在一工作周期后切断一对电极之间的电流时，产生一反电动势，这被认为是由于极化效应所造

成。反电动势以与电流相反的极性起作用。在没有空载周期且电极直接反向的场合，认为反电动势加到所提供的反极性电流上，而且累加电流在该电动势生效的时间对电极有消蚀作用。承受反电动势并暴露于被处理液体的电极或电接线，其额外载荷会造成电极或暴露电元件的额外剥落。消蚀或剥落效应由电极工作的高活性环境组合。不仅游泳池等的标准液含有活性卤素，环境也有高活性气体和其他游离基，其浓度在电极附近最高。这些化学剂不仅作用于水中存在的化合物，而且作用于电极、暴露的电元件和电极上的涂层。因此，作用于电极的反电动势和电流源的负面作用为使用的高活性化合物所增强。

图8示出反电动势测量所得结果，反电动势系在游泳池中NaCl浓度为 2000×10^{-6} 的条件下在图3所示类型反应器中工作而取得。在工作周期为20－25安培直流、时间为4小时情况下板极两端电位差为9伏。曲线示出伏特计测得的反电动势。

可以看到，反电动势基本上是瞬时发生的。反电动势最初为15－30％工作电压，然而它随工作周期持续时间而上升。可看到的反电动势的电压衰落出现在至少为10分钟的时间内，但半值出现在约2分钟内。电压衰落近似为对数式，但呈现为一台阶。

对空载时间 τ_{off} 的某些取值作了经验测定，实验结果列于表1，但是，τ_{off} 的这些时间值可以随所加电流、电极装于其中的溶液、电极的特性以及大量其他因数而变。如上面进行的实验可以对任一特定状况的适当空载时间的选定作很好的指导。

反电动势的衰减明显地随当时的环境而变。下面详述几种影响，但当然还会有其他的影响。台阶被认为随水中溶解的离子而变。台阶随工作周期的延长而变得更加显著。还发现电压衰减速度与电解强度成正比，因此，随着PH值偏离中性越多，该速度越大。电压衰减速度与液体介质易于电离的程度成正比。因此，尽管水是中性的，但它易于电离，故而有助于提高电压衰减速度。电压衰减速度还与温度成正比，与工作周期时间成反比。提高输入电流将造成衰减时间较长。这不一定意味着衰减速度改变。输入电压的变化

将引起衰减时间的类似变化。

在另一优选实施例中，本发明将其以组件方式装于一载重手推车上。每个组件包括：一个或多个预过滤器、电源、反应池、自动微孔自清过滤器、控制器以及由PH值、还原氧化、总溶解固体量（TDS）、盐浓度、温度、氧和特殊离子选择的分析传感监控器。

本发明可以得到多种应用，见图4所示。对所述具体实施例可作对本领域的技术人员来说明显的改变，但这些改变将不违背本发明的精神。

现在更详细一些讨论反应器的三种不同应用。

本发明的一种这样的应用是尤其在使用盐水（NaCl）池的场合下游泳池的杀菌，以产生活性Cl^-组分。用于大型游泳 池，采用四个上面讨论的那种反应器，它们有相距6.5毫米的6个极板，总面积约为0.1平方米。一限流器设置在适当的位置以防止供给每个反应器的电流大于25安培而升至约为每平方米250安培的最大电流密度。

在电极产生的高活性气体（H_2和O_2）影响下的NaCl使卤素Cl形成很活泼的状态，成为剩余杀菌剂来维护游泳池。

这一描述所指的游泳池设施是一公用游泳池。设置于适当位置的装置包括一掺盐水装置，测得的盐水量的投放受控制器控制。装备包括测量PH值，还原氧化值和电导率的传感器，以确定游泳池水中的NaCl含量。水中的NaCl含量可以通过电导率来测量。要求其在水中的含量约为3000×10^{-6}，这等于电导率约为1800至2000微西门子。如果该值降到低于1800，使用掺盐水装置把一经测量的盐水量加入游泳池。

同样，管理部门规定了最低杀菌剂量，约为2毫克/升。应保持2.5毫克/升的预定含量，以确保在突如其来的繁密使用下不使杀菌剂含量降到2毫克/升以下。杀菌剂含量可以用还原氧化传感器或还原氧化传感器配合PH传感器来确定，因为所用杀菌剂是强氧化的。测得650毫伏的还原氧化水平作为所需水平。二个反应器连续工作时如果杀菌剂含量降到例如2.2毫克/升以下，便可启动第3

和（或）第4反应器以提高杀菌剂含量。

在使用很少的期间，如过夜时，无需任一反应器连续工作来保持所需的杀菌剂含量。

在上述条件下，对两对反应器在游泳池水处理中作了试验。第一对反应器控制成不存在空载时间，第二对反应器具有上面规定的空载时间。第一（对反应器的）电极在将近3个半月内失效。连接电极的连接线被彻底腐蚀。另外，其上的涂层被腐蚀到露出一半以上的钛的程度。经三个月后，第二（对反应器的）电极在电连接线或电极上均无腐蚀的迹象，在将近5个月后仍在工作。预计其寿命约为2年。

本发明在水处理中的另一应用是对生物和金属残余物作一定程度的消毒和净化。这可以用于准备饮用的水的预处理。另外它可用在排入排水沟前处理污水，例如三次污水。对于饮用水，水应以接近0.25升/秒的流量流过反应器，以保证在反应器中的停留时间足以杀死微生物。高活性气体的作用和电流的直接作用具有杀伤效果，急剧降低了水中的细菌和原生生物数量。而且，在电极极性转换之间使用空载时间可延长电极寿命。

在处理三次废水的场合（污水处理厂通常排出的水），发现细菌和原生生物量仍然相当高。水的混浊度和重金属含量也相当高。这种水通过反应器大大降低了微生物数量和重金属含量，但是更好是随后使这样处理后的水通过一膜滤器，以进一步降低混浊度，并滤除会与残存生物质相凝结的任何重金属。过滤器是额定中止分离量（Separation cut-off）为30000道尔顿的膜滤器。

所要说明的第三项应用是把本发明用于工业废水的净化，尤其用于产生油乳液的场合。发现将一次净化量的废水引入一沉淀池，此后乳液通过一反应器，经约12分钟的大约4次反向，每次都取得沉淀效果，使油分离到沉淀池顶部，轻度乳化的液体占污水的大部分，并沉淀到沉淀池的中部，而在池底形成沉淀的污泥。用反应器处理后，轻度乳化液可通过一过滤器滤除油，这就相应地大大提高了过滤器寿命。经处理的水足以符合可放入排水道的标准。

本发明的另一应用是提供一种能从水中去除以下一种或多种物质的装置。胶态固体、金属、化学药品、油、复合碳水化合物、碳酸盐、磷酸盐、氮、氨和农药。

本发明的再一应用是提供一装置用于以下一种或多种场合：饮用水处理、废水处理、污水处理、生产用水处理、冷却循环水调节、供排放的废水处理、供重新使用的废水处理和水存储系统中沉淀物的预防。

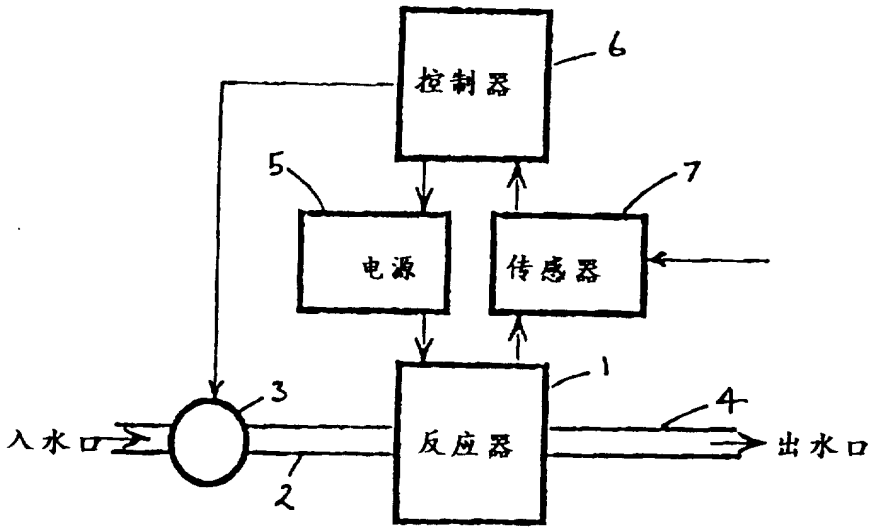


图 1

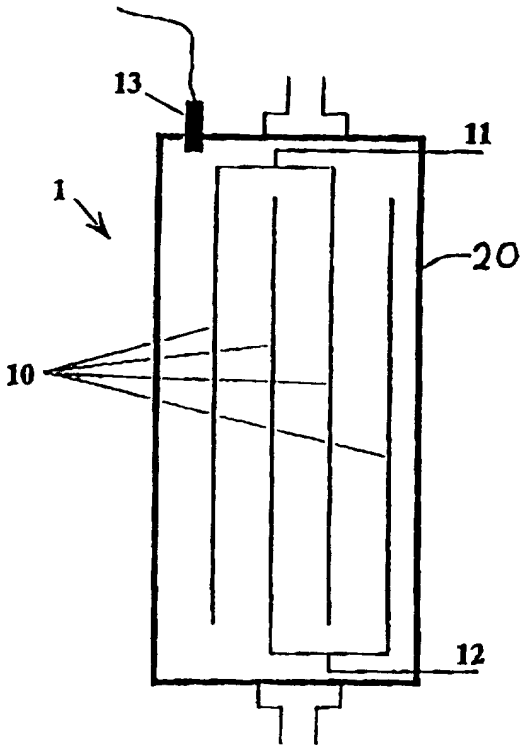


图 2

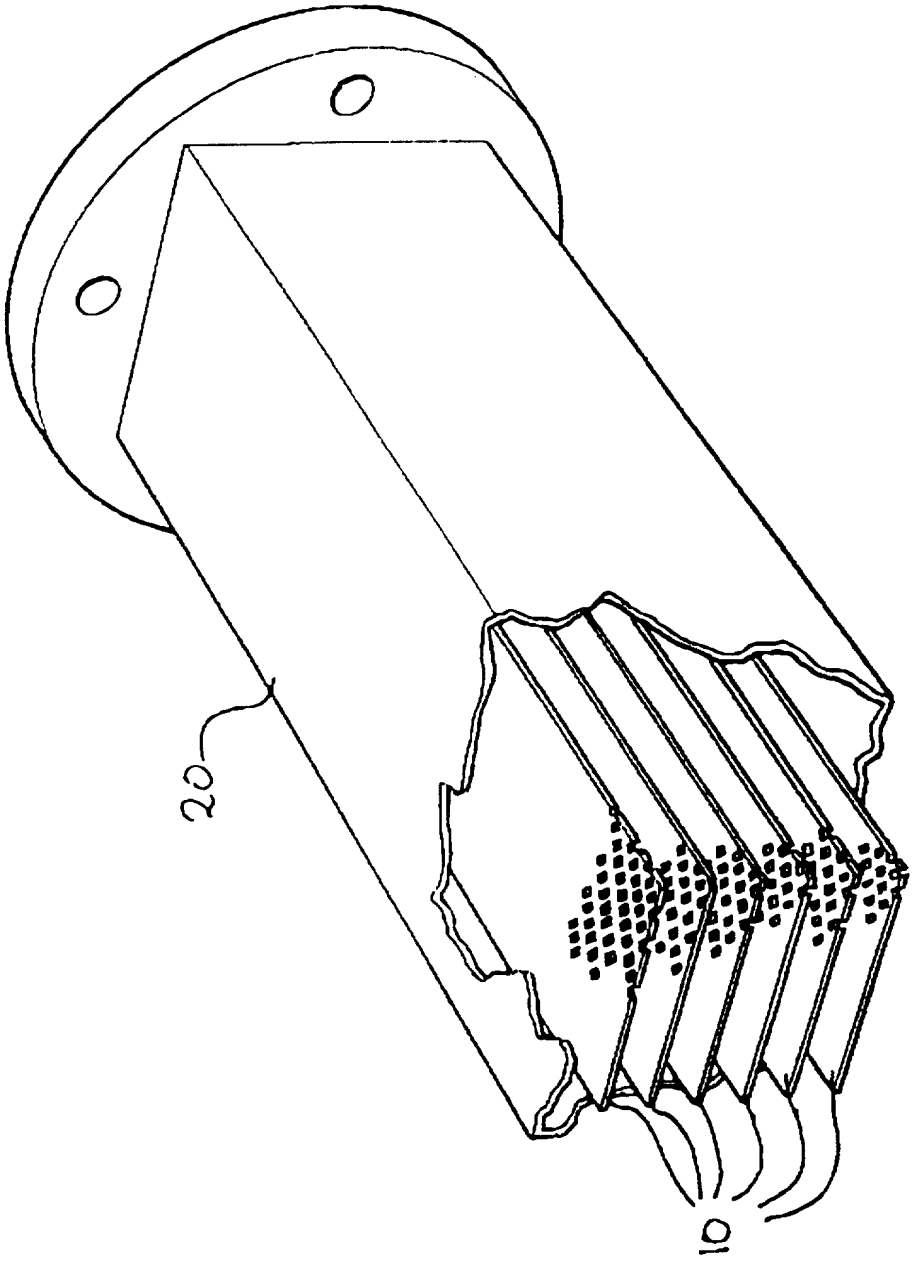


图 3

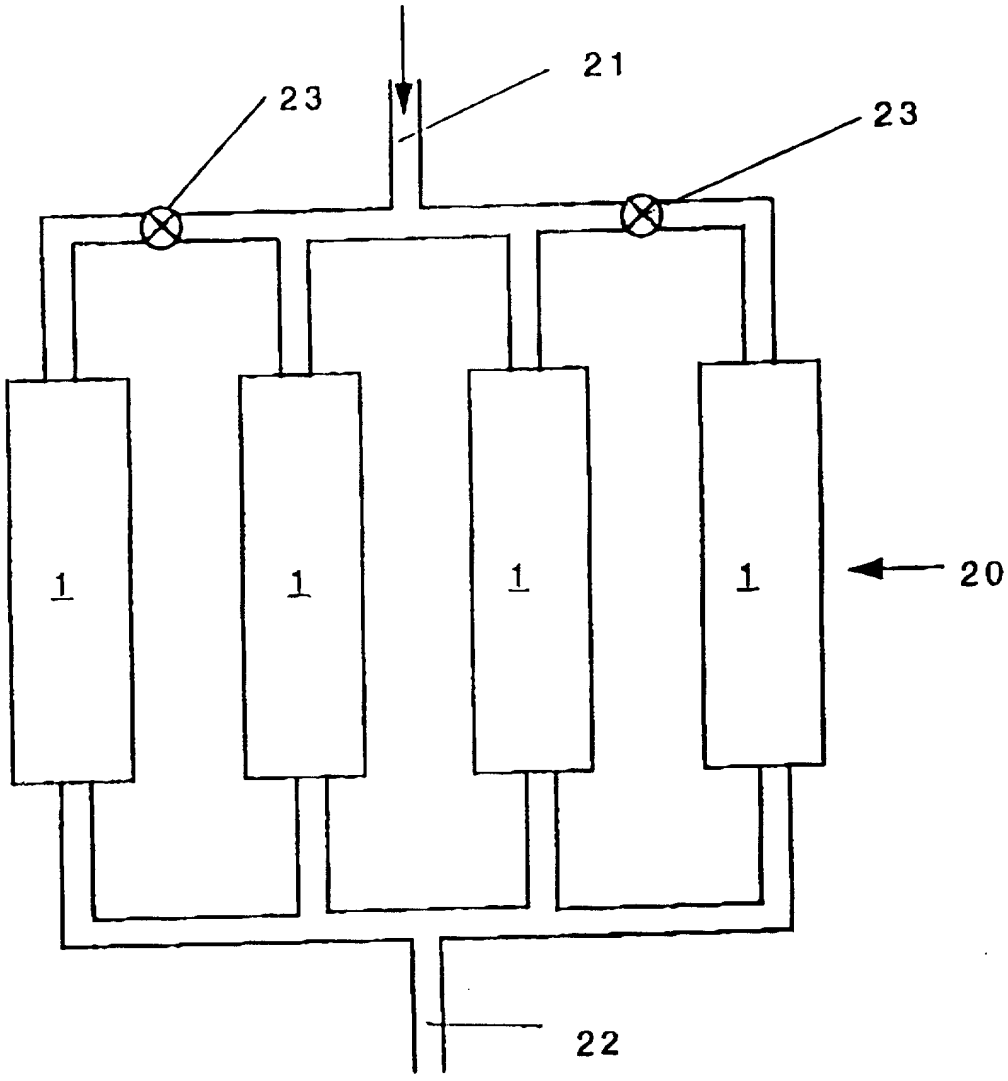


图 4

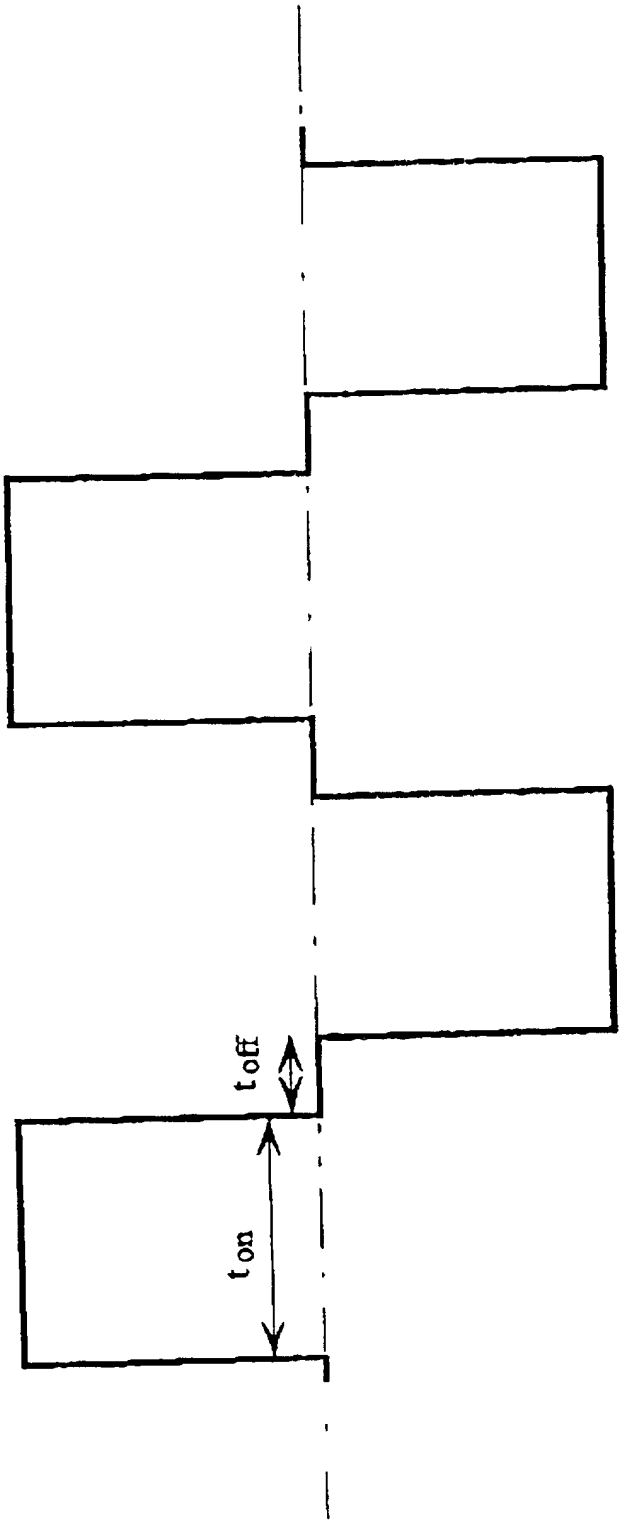


图 5

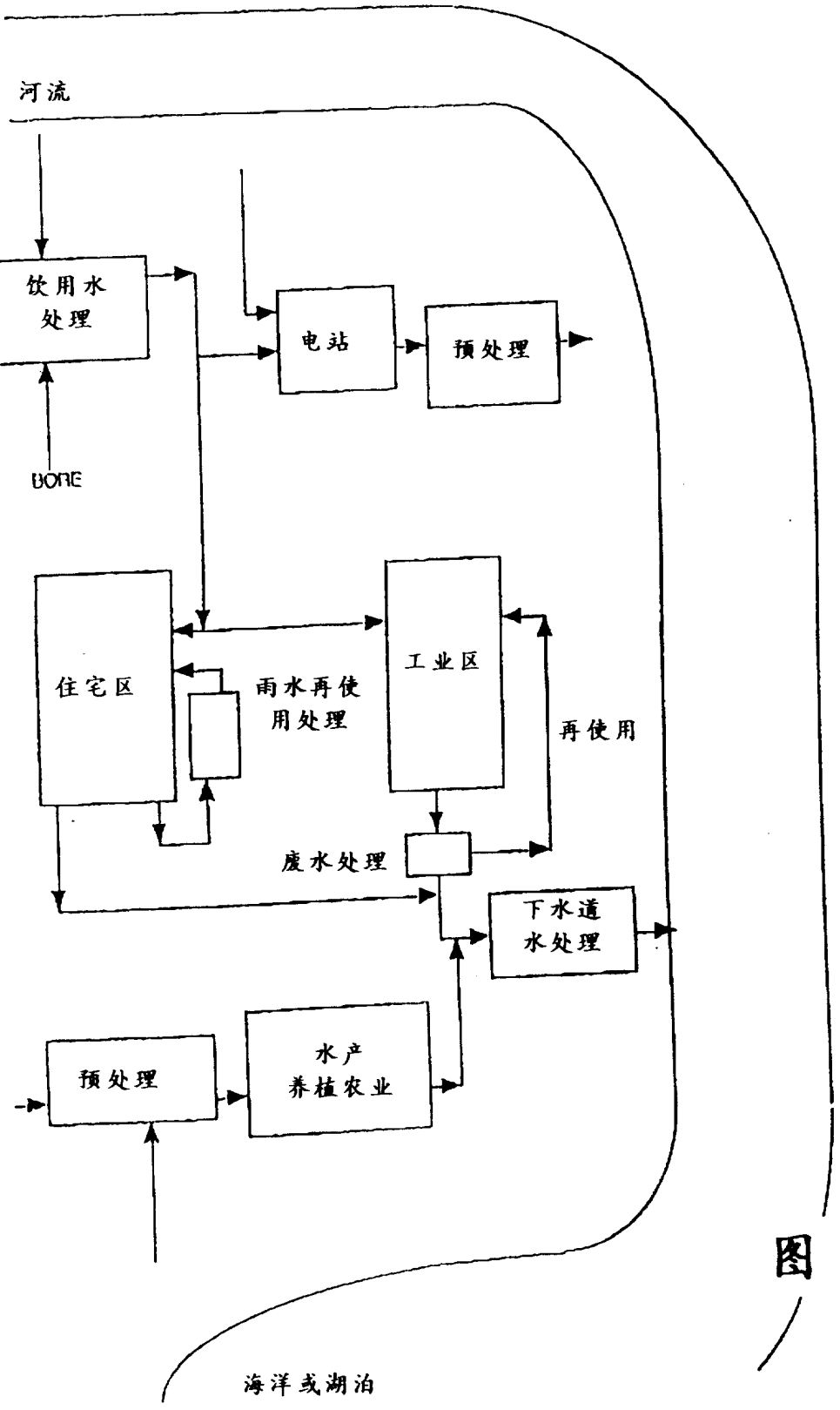

河流
饮用水
处理
BOME
电站
预处理
住宅区
雨水再使
用处理
工业区
再使用
废水处理
下水道
水处理
预处理
水产
养植农业
海洋或湖泊

图 6

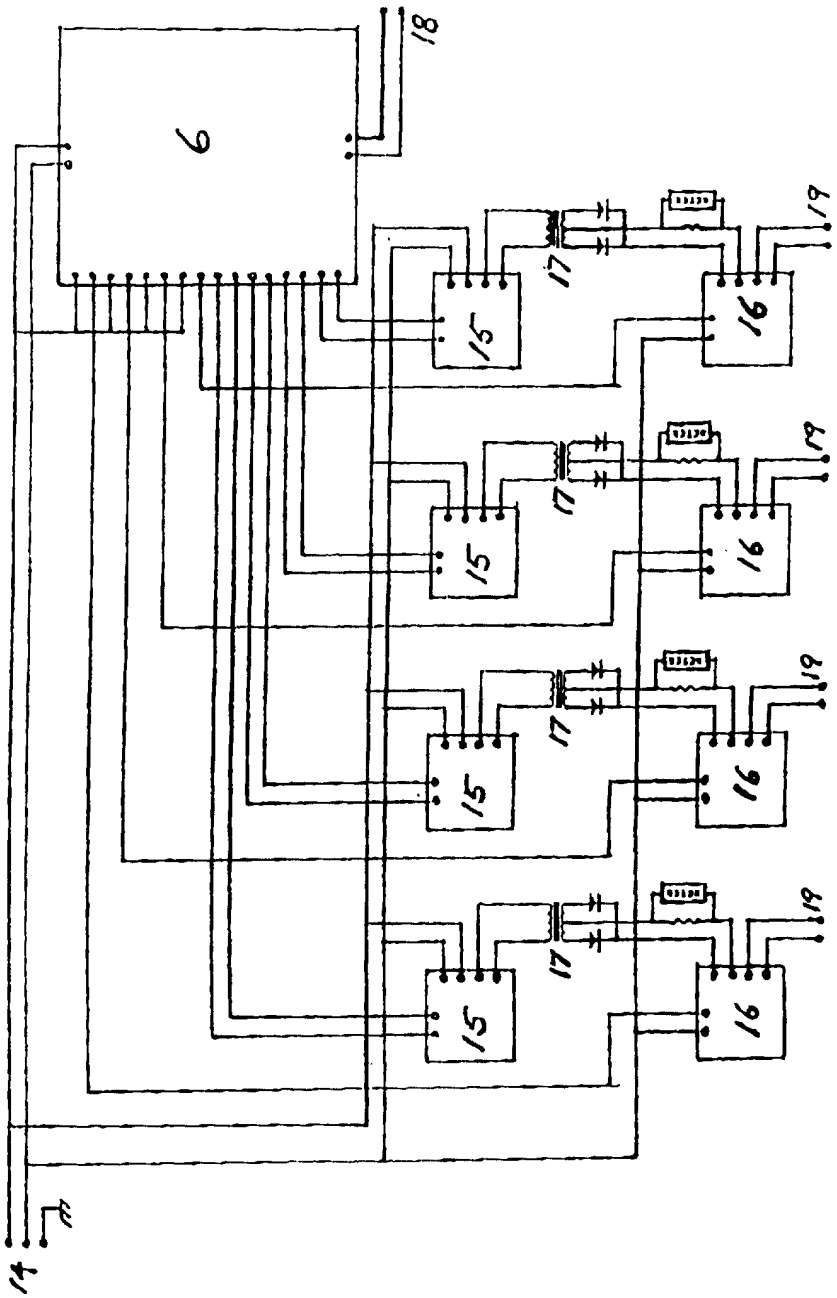


图 7

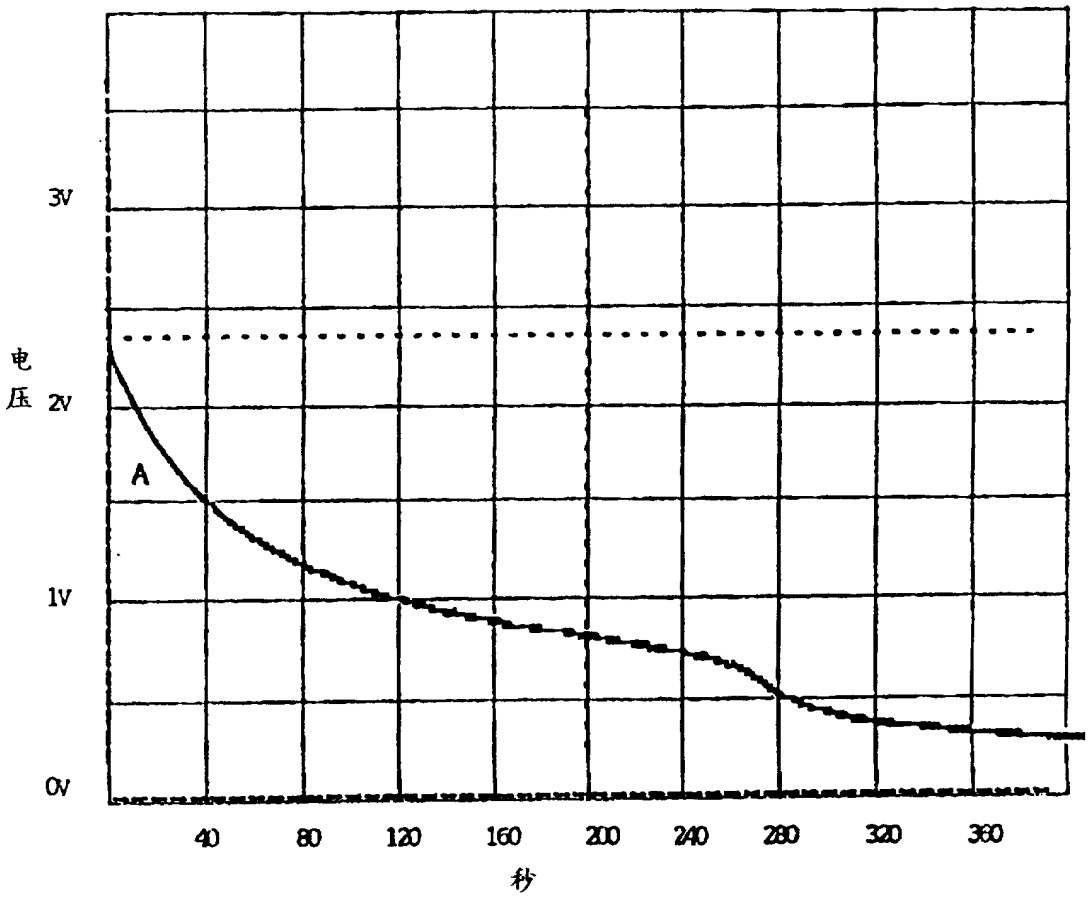


图 8