



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 145 940** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 02 F 1/461**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98119639/12, 29.10.1998
(24) Дата начала действия патента: 29.10.1998
(46) Дата публикации: 27.02.2000
(56) Ссылки: US 5635040 A1, 03.06.1997. RU 2088693 C1, 27.08.1997. RU 2063932 C1, 20.07.1996. RU 2038322 C1, 27.06.1995. RU 2088539 C1, 27.08.1997. JP 1-104387 A, 21.04.1989.
(98) Адрес для переписки:
117321, Москва, ул.Профсоюзная, д.136, к.3,
кв.292, Бахиру В.М.

(71) Заявитель:
Бахир Витольд Михайлович,
Задорожний Юрий Георгиевич
(72) Изобретатель: Бахир В.М.,
Задорожний Ю.Г.
(73) Патентообладатель:
Бахир Витольд Михайлович,
Задорожний Юрий Георгиевич

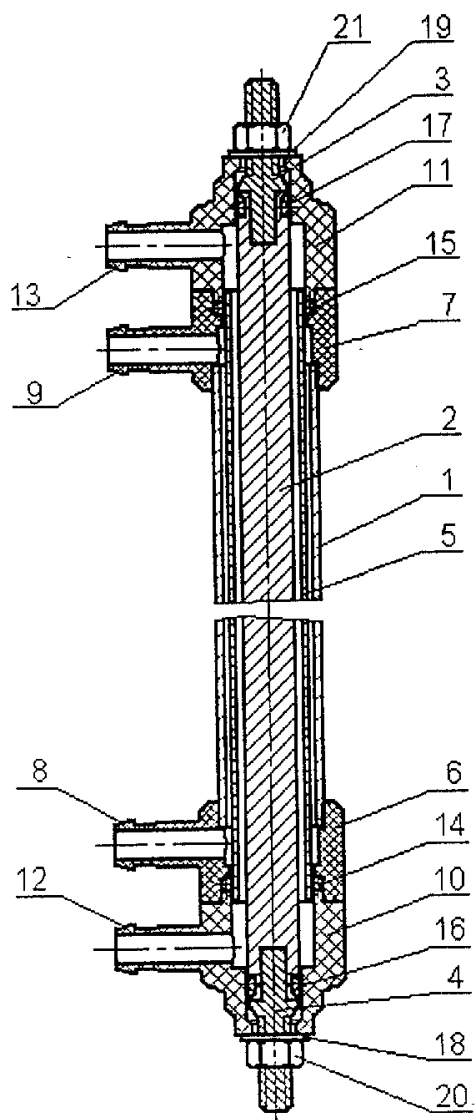
(54) ПРОТОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ "ПЭМ-4" ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЖИДКОСТИ

(57) Реферат:
Устройство используется в процессах очистки и обеззараживания воды и в процессах, связанных с электрохимическим регулированием кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств и каталитической активности воды и/или водных растворов, а также в процессах электрохимического получения различных продуктов. Проточный электрохимический модульный элемент для обработки жидкости содержит вертикальные цилиндрические внутренний анод, внешний катод и диафрагму из керамики на основе оксида циркония, разделяющей межэлектродное пространство на анодную и катодную камеры. Электроды и диафрагма с помощью кольцевых уплотнений коаксиально установлены в нижнем и верхнем приспособлениях, выполненных из диэлектрического материала, с обеспечением возможности соответственно для подачи

обрабатываемой жидкости в электродные камеры и отвода обработанной жидкости из камер. Приспособления снабжены средствами для герметизации электродных камер. Анод выполнен секционным из цилиндрической средней секции из пористого титана с пористостью 3-70%, с электрокаталитическим покрытием, длина которой больше длины катода и стержневых концевых секций из непористого титана. Секции соединены между собой с помощью сварных или прессованных соединений, причем проводимость слоев средней секции анода, образующих в ее поперечном сечении кольцевые срезы, увеличивается от периферии к оси средней секции. Технический результат - повышение каталитической активности активированных растворов, увеличение производительности установки при повышении ее надежности и долговечности. 13 з. п. ф-лы, 6 ил.

RU 2 145 940 C1

RU 2 145 940 C1



Фиг.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 145 940** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 02 F 1/461**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98119639/12, 29.10.1998
(24) Effective date for property rights: 29.10.1998
(46) Date of publication: 27.02.2000
(98) Mail address:
117321, Moskva, ul.Profsojuznaja, d.136,
k.3, kv.292, Bakhiru V.M.

(71) Applicant:
Bakhir Vitol'd Mikhajlovich,
Zadorozhnij Jurij Georgievich
(72) Inventor: Bakhir V.M.,
Zadorozhnij Ju.G.
(73) Proprietor:
Bakhir Vitol'd Mikhajlovich,
Zadorozhnij Jurij Georgievich

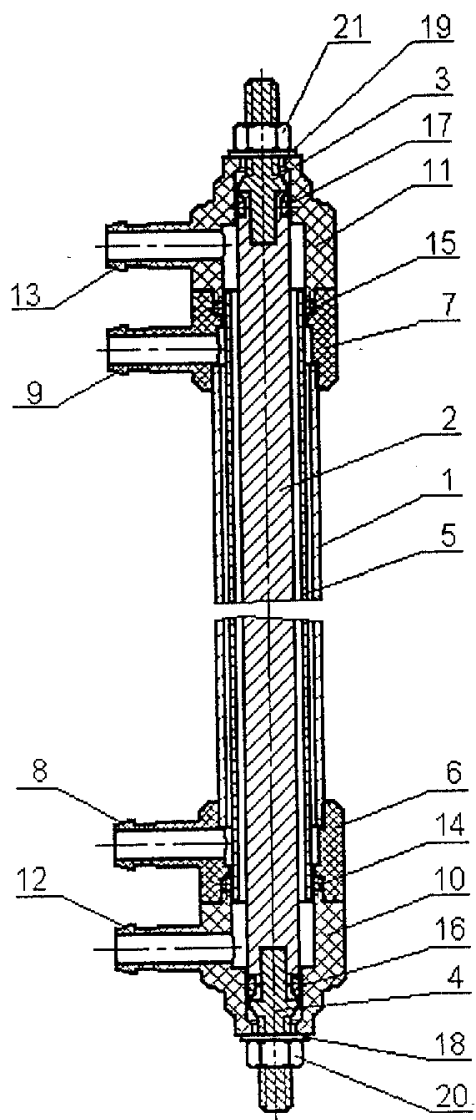
(54) FLOW-THROUGH ELECTROCHEMICAL MODULAR MEMBER FOR TREATMENT OF LIQUID

(57) Abstract:

FIELD: water cleaning and decontamination process; process pertaining to electrochemical control of acid basis and oxidizing reducing properties and catalytic activity of water and/or aqueous solution; processes of electrochemical production of various products. SUBSTANCE: flow-through electrochemical modular member for treatment of liquid includes vertical cylindrical inner anode, outer cathode and diaphragm made from zirconium-based ceramics dividing-electrode space into anode and cathode chambers. Electrodes and diaphragm are coaxially mounted in upper and lower units by means of circular seals. Upper and lower units are made from dielectric material; provision is made for delivery of liquid being treated to electrode chambers and discharge of liquid from chambers after treatment. Units are provided with sealing members for sealing-up the electrode chambers. Sectional anode has cylindrical center section made from porous titanium at porosity of 3 to 70 % with electrocatalytic coat and rod end sections made from non-porous titanium; length of center section is more than length of cathode. Sections are interconnected by means of welded or press-fitted joints; conductivity of layers of anode center section forming circular shears in cross section increases from periphery to axis of center section. EFFECT: increased catalytic activity of activated solutions; increased productivity; enhanced reliability and durability. 22 cl, 4 ex

RU 2 145 940 C1

RU 2 145 940 C1



Фиг.1

Область применения
Изобретение относится к базовым элементам устройств для электрохимической обработки жидкости, в частности воды и/или водных растворов, и может быть использовано при создании установок, используемых как в процессах очистки и обеззараживания воды, так и в процессах, связанных с электрохимическим регулированием кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств и каталитической активности воды и/или водных растворов, а также в процессах электрохимического получения различных продуктов.

Предшествующий уровень техники
В прикладной электрохимии используются различные конструкции электролизеров, являющихся основными элементами в установках, обеспечивающих обработку воды или водных растворов или получение различных продуктов, в частности известны электролизеры с плоскими электродами, прижатыми к диафрагме, или электролизеры с цилиндрическими электродами, установленными коаксиально, и керамической диафрагмой между ними.

Недостатком известных решений является то, что они предназначены для использования при определенной производительности, и их объединение в серии требует значительных материальных затрат, а также выполнения большого объема проектных, конструкторских и технологических работ.

Наиболее перспективными являются электролизеры, обеспечивающие достижение требуемой производительности путем соединения необходимого числа однотипных электрохимических ячеек - модулей, что позволяет сократить затраты на проектирование и производство электролизеров фиксированной производительности, унифицировать детали и узлы, сократить время монтажа и демонтажа таких электролизеров, а также облегчить их техническое обслуживание.

Наиболее близким по технической сути и достигаемому результату является электрохимическая ячейка для обработки воды, представляющая собой компактный диафрагменный проточный электрохимический реактор - модульный элемент и содержащая коаксиально установленные цилиндрический и стержневой электроды, а также коаксиально установленную между ними диафрагму из керамики на основе оксидов циркония, алюминия и иттрия. Это техническое решение выбрано в качестве прототипа.

Известное решение описывает проточный модульный элемент - электрохимическую ячейку для обработки жидких сред, в частности воды и/или водных растворов, выполненную из вертикальных цилиндрических коаксиальных внутреннего электрода, внешнего электрода и диафрагмы из керамики на основе оксида циркония с добавками оксидов алюминия и иттрия, разделяющей межэлектродное пространство на электродные камеры. Электроды выполнены из нерастворимого при электролизе материала. Электроды и диафрагма установлены в нижней и верхней диэлектрических втулках, соединенных с коллекторными головками. Во втулках и

головках выполнены каналы, обеспечивающие подвод обрабатываемой жидкой среды в нижнюю часть электродных камер и отвод обработанной среды из верхних частей камер. В ячейке диаметр средней части внутреннего электрода определяется соотношением

$$2MЭР < D < 4MЭР,$$

где D - диаметр средней части внутреннего электрода, мм,

$MЭР$ - межэлектродное расстояние, мм.

При использовании известного модульного элемента достигается эффективная обработка воды или водных растворов при низком расходе энергии. Устройства, скомпонованные из этих модулей, достаточно просты в эксплуатации, монтаже и демонтаже.

Однако известный модульный элемент обладает рядом недостатков. Он имеет относительно небольшую производительность и недостаточно широкий спектр функциональных возможностей. Кроме того, при использовании в электрохимических процессах синтеза химических продуктов он имеет повышенный расход электроэнергии. Затруднено использование данного элемента в гидравлических схемах с конвективной (за счет газлифта) циркуляцией

вспомогательного электролита, а также в схемах со значительными гидравлическими ударами. Отсутствует возможность снижения анодной плотности тока при общем увеличении его силы, т. е. аноды модульного элемента имеют ресурс работы намного меньший, чем, например, диафрагма. Отсутствует возможность использования модульного элемента в качестве проточного электрохимического реактора с биполярным включением электродов. Каталитическая активность электрохимически активированных растворов, синтезированных в данном элементе, недостаточно высока из-за неравномерности распределения средневзвешенного значения потенциала по высоте поверхности анода и катода.

Раскрытие изобретения

Техническим результатом использования настоящего изобретения является увеличение производительности модульного элемента при одновременном повышении его надежности и долговечности за счет снижения допустимой плотности анодного тока, повышение каталитической активности электрохимически активированных растворов за счет исключения влияния неравномерности поляризации электродов, а также улучшение функциональных возможностей модульного электрохимического элемента за счет обеспечения возможности обработки сред различного состава как в режиме монополярного проточного диафрагменного электрохимического реактора, так и в режиме биполярного проточного диафрагменного электрохимического реактора, расширение возможностей по управлению протекающими в модуле электрохимическими процессами. Результатом использования изобретения является также улучшение конструкции модульного элемента, что обеспечивает конвективное (за счет газлифта) движение раствора, а также возможность работы модулей в гидравлических системах со значительными быстропеременными колебаниями давления.

Указанный результат достигается за счет

того, что в проточном электрохимическом модульном элементе для обработки жидкости, содержащем вертикальные цилиндрические внутренний анод, внешний катод и диафрагму из керамики на основе оксида циркония, разделяющей межэлектродное пространство на анодную и катодную камеры, причем электроды и диафрагма с помощью кольцевых уплотнений коаксиально установлены в нижнем и верхнем приспособлениях, выполненных из диэлектрического материала, с обеспечением возможности соответственно для подачи обрабатываемой жидкости в электродные камеры и отвода обработанной жидкости из камер, и эти приспособления снабжены средствами для герметизации электродных камер, анод выполнен секционным из цилиндрической средней секции из пористого титана с электрокаталитическим покрытием, длина которой больше длины катода не менее чем на величину 4МЭР, и стержневых концевых секций из непористого титана, и секции соединены между собой с помощью сварных или прессованных соединений, причем проводимость слоев средней секции анода, образующих в ее поперечном сечении кольцевые срезы, увеличивается от периферии к оси средней секции. При этом длина катода составляет 50 - 240 мм, межэлектродное расстояние равно 2,8-3,3 мм, а диаметр средней секции анода определяется соотношением

$$2MЭР < D < 4MЭР,$$

где D - наружный диаметр средней секции анода, мм,

MЭР - межэлектродное расстояние, мм.

При уменьшении межэлектродного расстояния ниже значений 2,8 мм вредное влияние на протекание электрохимического процесса оказывают капиллярные эффекты, при увеличении межэлектродного расстояния более 3,3 мм возрастает расход электроэнергии.

Предпочтительный размер длины катода 50-240 мм, что позволяет при любых возможных режимах работы ячейки обеспечить оптимальное газонаполнение обрабатываемой жидкости или осуществить циркуляцию вспомогательного электролита за счет газлифта.

При разности между длиной средней секции анода и длиной катода, меньшей чем 4 МЭР, уменьшается площадь активной поверхности анода, что имеет значение при обработке очень разбавленных растворов и питьевой воды, верхний предел разности между длиной средней секции анода и длиной катода определяется в зависимости от размеров катода по появлению отрицательного влияния индуцированной поляризации на анодное покрытие крайних участков средней секции анода и снижению активности растворов анолита, соприкасающихся с этими участками при обработке растворов с минерализацией выше 2 г/л.

Выполнение анода составным в виде средней секции из пористого титана и концевых частей из непористого позволяет упростить процесс изготовления анода. Кроме того, наличие отдельных концевых секций позволяет снизить энергозатраты за счет более высокой проводимости непористого титана, а также увеличить механическую

прочность креплений анода в модульном элементе, обеспечить необходимую герметичность уплотнений и не допустить нарушения герметичности за счет просачивания жидкости вдоль оси концевых секций.

Выполнение средней секции анода из пористого материала позволяет снизить истинную плотность тока на рабочей поверхности анода (а ею является именно поверхность средней секции) и изменить характер протекающих электрохимических реакций.

Изменяя послойную проводимость средней секции анода, а именно сохраняя максимальную проводимость по ее оси, можно выровнять потенциал вдоль рабочей поверхности анода и обеспечить равномерную обработку жидкости в элементе. Средняя секция анода может быть выполнена с каналом в средней секции, и по крайней мере одна из концевых секций выполнена с каналом, снабженным штуцером для подачи жидкости и/или газа. То есть, канал средней секции может быть как сквозным, через который возможна циркуляция жидкости или газа внутри анода через каналы в концевых частях (например, подвод жидкости и/или газа через канал в нижней концевой секции и отвод жидкости и/или газа через канал в верхней концевой секции), так и с односторонним подводом, при котором весь объем подаваемой в канал жидкости или газа через поры средней секции уступает в межэлектродное пространство, участвуя в электрохимическом процессе. В среднюю секцию могут подаваться деполяризатор, как жидкий, так и газообразный, или обрабатываемая жидкость, или любые другие дополнительные реагенты.

Канал должен иметь сравнительно малое поперечное сечение, при котором сохраняется достаточный градиент послойной проводимости.

Такое выполнение анода позволяет расширить функциональные возможности ячейки и получать широкий спектр продуктов используя деполяризацию анода с помощью жидкого или газообразного деполяризатора. Также через анод можно подавать в ячейку рабочую среду, что позволяет интенсифицировать процесс, повысить его производительность, а также регулировать тепловой режим работы ячейки.

Электрокаталитическое покрытие пористого анода может быть выполнено из оксидов рутения, иридия, марганца или их смеси или из платины, или из иридия. Пористость средней секции анода может изменяться в пределах 3-70%. При пористости меньшей 3% помимо незначительного увеличения истинной поверхности появляется опасность возникновения скачков потенциала на наружной поверхности анода, а кроме того, значительно увеличивается сопротивление тела анода при прокачке через него жидкости или газа, что делает нецелесообразным применение такого анода. При использовании пористого титана с пористостью большей 70% снижается механическая прочность анода и возрастает его удельное электрическое сопротивление.

Изменяя пористость анода можно регулировать и изменять условия протекания

электрохимических процессов как за счет изменения истинной плотности тока, так и за счет изменения расхода деполяризатора и/или рабочей жидкости.

В случае, если поперечное сечение канала средней секции достаточно велико, то обеспечение необходимого градиента полойной проводимости достигается за счет того, что на внутренней поверхности канала средней секции анода нанесен гидравлически непроницаемый слой титана, тантала или ниобия.

Это, с одной стороны, позволяет выровнять потенциал по рабочей поверхности анода, а с другой стороны, позволяет регулировать температуру за счет прокачки через среднюю секцию теплоносителя, что расширяет функциональные возможности ячейки и позволяет обеспечить ее длительную эксплуатацию при повышенной силе тока и пониженном протоке жидкости через электродные камеры, что представляет интерес при получении химических продуктов во время однократного протока раствора через электродную камеру и необходимости обеспечения высокой степени превращения веществ.

Катод может быть выполнен из различных материалов, а на наружной поверхности катода также нанесен слой металла с более высокой, чем у материала основы, электропроводностью, например меди. Слой может иметь как постоянную толщину по всей длине катода, так переменную толщину по длине катода от максимального значения на одном конце до минимального на другом, при этом в последнем случае напряжение на катод подается в области максимальной толщины слоя металла с высокой электропроводностью. Нанесение покрытия также позволяет снизить энергозатраты и улучшить распределение потенциала по рабочей поверхности катода.

Приспособления для установки электродов и диафрагмы могут быть выполнены в виде нижней и верхней диэлектрических втулок, имеющих соответственно каналы для ввода и вывода жидкости в катодную камеру и установленных на втулках нижней и верхней диэлектрических коллекторных головок, которые установлены в пазах втулок с возможностью поворота на 360° , и выполнены соответственно с каналами подвода и отвода жидкости в анодную камеру. Каналы втулок и головок снабжены штуцерами для закрепления гибких шлангов или быстроразъемными соединениями с замками, снабженными уплотнительными кольцами, и имеют поперечное сечение, равное 0,1 - 1,1 площади поперечного сечения соответствующей электродной камеры.

Такое выполнение позволяет надежно закрепить электроды и диафрагму, а также обеспечивает быстрое и удобное соединение ячеек в блоки. Кроме того, установка головок с возможностью поворота позволяет экономно использовать пространство при компоновке реакторов из большого числа модульных элементов. Патрубки во втулках и головках могут быть выполнены таким образом, что обеспечивают тангенциальный ввод и вывод обрабатываемой жидкости из электродных камер, что способствует выравниванию скоростей протока жидкости во всех точках

периметра начального и конечного сечения электродных камер.

Диафрагма электрохимической ячейки выполнена из керамики на основе оксидов циркония с добавками оксидов алюминия и иттрия или с добавками оксидов алюминия, иттрия и ниобия, и/или тантала, и/или титана, и/или гадолиния, и/или гафния и может быть выполнена в виде усеченного конуса с величиной конусности 1: (100 - 1000) и одинаковой толщиной стенок по всей длине, равной 0,4-0,8 мм, и установлена в ячейке или большим основанием вниз, или большим основанием вверх. Или наружная, или внутренняя поверхность диафрагмы выполнена цилиндрической, а соответственно внутренняя или наружная - конусообразной с величиной конусности 1:(100-1000), при этом толщина стенок у одного торца составляет 0,4-0,5 мм, а у другого - 0,7-0,8 мм, и диафрагма установлена в ячейке таким образом, что торец с более толстыми стенками или обращен вниз, или обращен вверх. Вариантом выполнения диафрагмы является такой, при котором наружная и внутренняя поверхности диафрагмы выполнены в виде усеченных конусов с величиной конусности 1:(100-1000), причем конусы вершинами направлены в разные стороны и толщина стенок у одного торца составляет 0,4-0,5 мм, а у другого - 0,7-0,8 мм, и диафрагма установлена в ячейке таким образом, что торец с более толстыми стенками или обращен вниз, или обращен вверх.

Диафрагма из керамики на основе оксида циркония с добавками оксидов алюминия и иттрия обладает высокой устойчивостью к действию кислот и щелочей, агрессивных газов и имеет высокий срок службы, легко регенерируется. Введение различных добавок позволяет регулировать свойства поверхности диафрагмы и оказывать направленное воздействие на протекание электрохимического процесса, что особенно важно при использовании электрохимической ячейки для получения каких-либо продуктов. Таким образом, диафрагма может быть выполнена из различных материалов и выполнена ультрафильтрационной, микрофильтрационной или нанофильтрационной в зависимости от условий решаемой задачи.

На условия работы ячейки также влияет форма диафрагмы и то, каким образом она установлена в ячейке относительно потока обрабатываемой воды, протекающей через ячейку. Так, диафрагма может быть выполнена в виде усеченного конуса с одинаковой толщиной стенок по всей длине, равной 0,4-0,8 мм, и установлена в ячейке или большим основанием вниз, или большим основанием вверх, или одна поверхность диафрагмы выполнена цилиндрической, а другая - конусообразной, при этом толщина стенок у одного торца составляет 0,4-0,5 мм, а у другого - 0,7-0,8 мм, и диафрагма установлена в ячейке таким образом, что торец с более толстыми стенками или обращен вниз, или обращен вверх, или наружная и внутренняя поверхности диафрагмы могут быть выполнены в виде усеченных конусов, причем конусы вершинами направлены в разные стороны и толщина стенок у одного торца составляет

0,4-0,5 мм, а у другого - 0,7-0,8 мм, и диафрагма установлена в ячейке таким образом, что торец с более толстыми стенками или обращен вниз, или обращен вверх. Использование диафрагм с меньшей, чем указано в формуле изобретения, конусностью не дает нового результата по сравнению с цилиндрическими диафрагмами. При использовании диафрагм с большей конусностью, а также при увеличении толщины стенок диафрагмы необходимо изменять размеры устройства и увеличивать межэлектродное расстояние, что приводит к возрастанию энергозатрат на проведение процесса. Уменьшение размеров толщины стенок диафрагмы ниже указанных увеличивают хрупкость диафрагмы, что влияет на срок службы и затрудняет процессы монтажа и демонтажа ячейки. Кроме того, использование диафрагмы, образующие которой являются конусными, позволяет на основе одного электродного блока формировать ячейки с переменным проходным сечением электродных камер. Таким образом, появляется возможность регулировать протекание электрохимического процесса. Так, при использовании ячейки в процессах с высоким газовыделением диафрагмы устанавливаются так, чтобы сечение камер по мере продвижения жидкости вверх увеличивалось. Но для решения задачи по уменьшению интенсивности электрохимической обработки раствора на последнем участке его пути в ячейке необходимо повысить газонаполнение в верхней части, и диафрагма в этом случае устанавливается с уменьшением сечения камеры снизу вверх. Использование диафрагм, обеспечивающих переменное сечение только в одной из камер (одна поверхность цилиндр, другая - конус), позволяет учитывать в процессе обработки разницу в объемах электролитических газов, выделяющихся в камерах. Кроме того, такие диафрагмы, как и диафрагмы, в которых обе поверхности усеченные конусы с разнонаправленными вершинами, могут эффективно использоваться при обработке в электродных камерах растворов с разным качественным и количественным составом.

Однако внутренняя и наружная поверхности диафрагмы могут быть выполнены цилиндрическими, при этом толщина стенок составляет 0,4-0,7 мм, что эффективно при обработке очень разбавленных растворов. Следует отметить, что отклонение от геометрически правильной поверхности диафрагмы в любой точке ее поверхности должно составлять не более 0,2 мм. В противном случае изменяются условия образования двойного электрического слоя на поверхности диафрагмы и изменяется влияние этого слоя на сопротивление диафрагмы, что нарушает равномерность ее работы по поверхности и ведет к снижению качества обработки растворов.

Диафрагма закреплена с помощью упругих прокладок, расположенных в пазах приспособлений для фиксации, что позволяет упростить процесс монтажа ячейки и обеспечить соосность диафрагмы и электродов.

В зависимости от условий решаемых задач диафрагма выполняется или с одинаковой пористостью, например ультра-

микро- или нанопористой, или пористость диафрагмы изменяется по ее длине, что позволяет направленно изменять характер обработки растворов, протекающих через камеры ячейки. За счет изменения протекания диафрагмы и, как следствие, характеристик растворов изменяется их состав и возможно изменение протекающих процессов как на электродах, так и в объеме раствора.

По крайней мере на части поверхности пор диафрагмы может быть нанесено тонкослойное металлическое покрытие, равномерно распределенное по толщине диафрагмы.

Диафрагма может быть выполнена таким образом, что по крайней мере на часть поверхности диафрагмы со стороны катода нанесено тонкослойное металлическое покрытие, равномерно распределенное по поверхности и не изменяющее проницаемость диафрагмы. Во всех случаях в качестве материала покрытия используют платину, иридий или золото.

Использование диафрагм, содержащих тонкослойное металлическое покрытие на поверхности пор, позволяет на основе одного электродного блока модифицировать электрохимический модуль в биполярный с возможностью регулирования перепада давлений в электродных камерах, что позволяет значительно увеличить производительность, а кроме того, направленно изменять характер протекающих при обработке процессов за счет использования различия в протекающих на электродах процессах.

Если металлический слой нанесен на поверхность диафрагмы со стороны катода, то обеспечивается возможность избежать образования на диафрагме катодных отложений, а также регулировать состав обрабатываемой среды за счет анодного окисления. Следует отметить, что модификационный слой должен иметь такую толщину, при которой на электрохимические процессы в этом слое расходуется не более 25% протекающего через ячейку тока.

Данная совокупность признаков позволяет добиться достижения указанного технического результата.

Краткое описание фигур чертежей
Изобретение иллюстрируется следующими рисунками.

На фиг. 1. представлен общий вид проточного электрохимического модуля в разрезе.

На фиг. 2 и 3 представлены некоторые возможные варианты различного пространственного закрепления втулок и головок модуля.

На фиг. 4 - 6 представлены варианты выполнения средней части анода и графики, иллюстрирующие изменение послойной проводимости средней секции при таком выполнении.

На фиг. 4а, 5а и 6а представлены графики, иллюстрирующие изменение электропроводности (χ) материала средней секции анода по мере удаления от оси средней секции по ее радиусу (r). Графики представлены для различных конструктивных выполнений средней секции - сплошной (фиг. 4а), с каналом (фиг. 5а) и с каналом, внутренняя поверхность которого покрыта

гидравлически непроницаемым слоем (фиг. 6а).

Проточный электрохимический модуль ПЭМ-4 (фиг. 1) состоит из внешнего цилиндрического катода 1, внутреннего анода, выполненного из средней секции из пористого титана 2 и концевых частей 3 и 4 из непористого титана, а также керамической диафрагмы 5 между ними. Катод 1 герметично и жестко закреплен в нижней и верхней диэлектрических втулках 6 и 7. Втулка 6 имеет канал для подвода обрабатываемой жидкости в катодную камеру, а втулка 7 - для отвода обработанной жидкости из катодной камеры. Каналы выведены на боковую поверхность втулок и снабжены штуцерами соответственно 8 и 9. На внешних торцах втулок установлены нижняя 10 и верхняя 11 диэлектрические коллекторные головки, имеющие соответственно каналы для подвода обрабатываемой жидкости в анодную камеру и отвода обработанной жидкости из нее. Каналы головок также выведены на их боковую поверхность и снабжены штуцерами соответственно 12 и 13. В головках выполнены также осевые каналы, в которые входят концевые секции анода 3 и 4. Диафрагма 5 зафиксирована в головках с помощью прокладок 14 и 15, расположенных в пазовых соединениях втулок 6 и 7 и головок соответственно 10 и 11. Анод фиксируется с помощью упругих уплотнений 16 и 17, расположенных в кольцевых углублениях на концах средней секции 2. Катод 1, анод и диафрагма 5 установлены коаксиально. На концевых секциях 3 и 4 выполнена резьба и размещены прижимные шайбы 18 и 19 и гайки 20 и 21. Герметизация модуля производится после определения необходимого положения головок при стягивании втулок и головок к торцам катода 1 гайками 20 и 21 с шайбами 18 и 19 на концевых секциях 3 и 4 анода.

Средняя секция анода 2 может быть выполнена сплошной (фиг. 4) или полой (фиг. 5). В этих случаях изменение послойной проводимости в поперечном срезе средней секции достигается за счет изменения пористости слоев (фиг. 4а и 5а).

Средняя секция 2 также может быть выполнена полой с гидравлически непроницаемым слоем металла 22 на внутренней поверхности полости средней секции 2 (фиг. 6). Изменение послойной проводимости в поперечном срезе средней секции показано на фиг. 6а.

При выполнении средней секции 2 анода полый в концевых секциях 3 и 4 выполняются каналы 23, снабженные штуцерами 24.

Проточный электрохимический модуль работает следующим образом.

Обрабатываемая жидкость раздельными потоками по штуцерам 8 и 12 подается в электродные камеры. Обработка происходит во время однократного протока обрабатываемой среды снизу вверх через камеры модуля. В зависимости от условий решаемой задачи и выполнения секций анода по каналам 23 через штуцера 24 в полость средней секции 2 подается или рабочая жидкость, которая через поры секции 2 поступает в межэлектродное пространство, или деполаризатор (жидкость или газ), или в случае нанесения гидравлически непроницаемого покрытия 22 через полость секции 2 прокачивают теплоноситель.

Обработанная жидкость через штуцера 9 и 13 выводится из модуля.

Варианты осуществления изобретения

Изобретение иллюстрируется

следующими примерами, которые, однако, не исчерпывают всех возможностей реализации изобретения. Во всех примерах, если это не оговорено особо, использовалась ультрафильтрационная диафрагма из керамики состава: оксид циркония - 60 мас.%, оксид алюминия - 27 мас.% и оксид иттрия - 3 мас.%. Длина катода в ячейке составляла 200 мм, межэлектродное расстояние - 3 мм.

Пример 1. Проточный электрохимический модуль ПЭМ-4 использовался в установке, описанной в полезной модели РФ N 3601 для получения анолита типа АН. В модуле внешний электрод был подключен к отрицательному полюсу источника тока, внутренний - к положительному полюсу. Средняя секция анода согласно изобретению была выполнена из пористого титана, и изменение послойной проводимости в средней секции достигалось за счет выполнения ее с переменной пористостью 50% на наружной поверхности и 10% по оси. Анодное электрокаталитическое покрытие выполнено из оксидов рутения и иридия. В модуле был использован катод, на наружной поверхности которого нанесен гальваническим способом слой меди переменного сечения. В нижней части катода толщина слоя меди составляла 1,0 мкм, в верхней - 5 мкм. Подвод тока к катоду осуществлялся в верхней части, т.е. в области наибольшей толщины медного покрытия. Обработке подвергался раствор хлорида натрия в водопроводной питьевой воде концентрацией 2,5 г/л. При удельных затратах количества электричества 0,5 А · ч/л (сила тока 10 А, объемный расход анолита 20 л/ч) удельный расход электроэнергии на синтез оксидантов составил 5,0 Вт · ч/г (напряжение 7 В, концентрация оксидантов в анолите 700 мг/л).

При повторении того же опыта с модулем, в котором использовался катод без покрытия медью, концентрация оксидантов в анолите снизилась до 650 мг/л, т.е. удельный расход энергии на синтез оксидантов увеличился и составил 5,38 Вт · ч/г.

При использовании ячейки по прототипу с непористым титановым анодом с анодным покрытием того же состава (оксиды рутения и иридия) и с покрытым медью катодом при тех же удельных затратах количества электричества (0,5 А · ч/л при силе тока 10 А и объемном расходе анолита 20 л/ч) удельный расход электроэнергии на синтез оксидантов составил 7,4 Вт · ч/г (напряжение 8,5 В, концентрация оксидантов в анолите 570 мг/л).

Пример 2. В процессе получения анолита типа АН в условиях примера 1 использовался модуль, внешний электрод которого подключен к отрицательному полюсу источника тока, внутренний - к положительному полюсу. Средняя секция анода выполнена полый со сквозным каналом, диаметр которого составляет 2,5 мм, из пористого титана с переменной пористостью 40% на наружной поверхности и 20% на внутренней поверхности канала в средней секции электрода. Поверхность канала в

пористом титановом аноде была покрыта химически осажденным гидравлически непроницаемым слоем тантала толщиной 50 мкм. Полость внутри средней секции анода соединена осевыми каналами диаметром 1 мм со штуцерами на стержневых концевых секциях анода. Анодное покрытие - оксиды рутения и иридия. Через полость внутри анода осуществлялся проток воды с объемным расходом 10 л/ч и температурой 18 °С. Обработке подвергался раствор хлорида натрия в водопроводной питьевой воде концентрацией 2,5 г/л. При удельных затратах количества электричества 0,5 А · ч/л (сила тока 10 А, объемный расход анолита 20 л/ч) удельный расход электроэнергии на синтез оксидантов составил 4,26 Вт · ч/г (напряжение 7,5 В, концентрация оксидантов в анолите 880 мг/л).

При повторении того же опыта без протока воды через внутренний канал анода напряжение снизилось до 7 В, а концентрация оксидантов - до 680 мг/л, т. е. удельный расход энергии на синтез оксидантов увеличился до 5,14 Вт · ч/г.

Пример 3. Проточный электрохимический модуль ПЭМ-4 использовался в установке, описанной в патенте РФ N 2088693 для получения хлора. Внешний электрод модуля был подключен к отрицательному полюсу источника тока, внутренний - к положительному полюсу. Средняя секция анода была выполнена полый (диаметр канала 2,5 мм) из пористого титана с переменной пористостью 40% на наружной поверхности и 20% на внутренней поверхности канала в средней секции электрода. Полость внутри средней секции анода соединена осевыми каналами диаметром 1 мм со штуцерами на стержневых концевых секциях анода. Анодное покрытие представлено оксидами рутения и иридия. Подача солевого раствора в анодный циркуляционный контур осуществлялась посредством ввода солевого раствора концентрацией 200 г/л в полость анода через нижний штуцер на концевой секции с последующей фильтрацией этого раствора через пористый материал (титан) средней секции в анодную электродную камеру. При силе тока 8 А и напряжении 2,8 В в течение часа было получено 12 г газообразного хлора. Таким образом, удельный расход энергии составил 1,86 Вт · ч/г.

При повторении этого же исследования на ячейке по прототипу с непористым анодом напряжение увеличилось до 3,1 В при токе 8 А, а количество хлора, полученное за час, составило 10 г. В этом случае удельный расход энергии составил 2,48 Вт · ч/г.

Пример 4. Проточный электрохимический модуль ПЭМ-4 использовался в установке, описанной в патенте РФ N 2088539 для получения анолита типа АНК. Внешний электрод модуля был подключен к отрицательному полюсу источника тока, внутренний - к положительному полюсу. Средняя секция анода была выполнена полый (диаметр канала 2,5 мм) из пористого титана с переменной пористостью 40% на наружной поверхности и 20% на внутренней поверхности канала в средней секции электрода. Полость внутри средней секции анода соединена осевыми каналами

диаметром 1 мм со штуцерами на стержневых концевых секциях анода. Анодное покрытие было представлено оксидами рутения и иридия. В полость анода через нижний штуцер на концевой секции вводился углекислый газ с последующей его фильтрацией через пористый материал (титан) средней секции в анодную электродную камеру. Обработке подвергался раствор хлорида натрия в водопроводной питьевой воде концентрацией 0,5 г/л. При удельных затратах количества электричества 0,25 А · ч/л (сила тока 5,0 А, объемный расход анолита 20 л/ч) удельный расход электроэнергии на синтез оксидантов составил 18,5 Вт · ч/г (напряжение 20 В, концентрация оксидантов в анолите 270 мг/л).

При этом в анолите АНК присутствовали являющиеся мощными дезинфектантами пероксокарбонаты натрия (HOOC(O)OOC(O)ONa ; HOOC(O)OONa) в количестве 14 - 17 мг/л.

При повторении этого исследования без подачи углекислого газа в полость пористого анода напряжение при токе 5 А составило 25 В, а содержание оксидантов в анолите уменьшилось до 220 мг/л.

Промышленная применимость
Предложенное изобретение позволяет увеличить производительность модульного элемента при одновременном повышении его надежности и долговечности за счет снижения допустимой плотности анодного тока, повысить каталитическую активности электрохимически активированных растворов за счет исключения влияния неравномерности поляризации электродов, а также улучшить функциональные возможности модульного электрохимического элемента за счет обеспечения возможности обработки сред различного состава как в режиме монополярного проточного диафрагменного электрохимического реактора, так и в режиме биполярного проточного диафрагменного электрохимического реактора при усовершенствовании конструкции модульного элемента, что обеспечивает конвективное (за счет газлифта) движение раствора, а также возможность работы модулей в гидравлических системах со значительными быстропеременными колебаниями давления. Также обеспечивается расширение возможностей по управлению протекающими в модуле электрохимическими процессами.

Формула изобретения:

1. Проточный электрохимический модульный элемент для обработки жидкости, содержащий вертикальные цилиндрические внутренний анод, внешний катод и диафрагму из керамики на основе оксида циркония, разделяющей межэлектродное пространство на анодную и катодную камеры, причем электроды и диафрагма с помощью кольцевых уплотнений коаксиально установлены в нижнем и верхнем приспособлениях, выполненных из диэлектрического материала с обеспечением возможности соответственно подачи обрабатываемой жидкости в электродные камеры и отвода обработанной жидкости из камер, приспособления снабжены средствами для герметизации электродных камер, при этом длина катода составляет 50 - 240 мм, межэлектродное расстояние равно 2,8 - 3,3 мм, а диаметр анода определяется

соотношением

$$2MЭР < D < 4MЭР,$$

где D - наружный диаметр средней части анода, мм;

MЭР - межэлектродное расстояние, мм, отличающийся тем, что анод выполнен секционным из цилиндрической средней секции из пористого титана с электрокаталитическим покрытием, длина которой больше длины катода не менее чем на величину 4MЭР, и стержневых концевых секций из непористого титана, секции соединены между собой с помощью сварных или прессованных соединений, причем проводимость слоев средней секции анода, образующих в ее поперечном сечении кольцевые срезы, увеличивается от периферии к оси средней секции.

2. Проточный электрохимический модульный элемент по п.1, отличающийся тем, что пористость средней секции анода составляет 3 - 70%.

3. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 и 2, отличающийся тем, что увеличение проводимости слоев достигается за счет изменения их пористости от максимальной на периферии до минимальной по оси средней секции.

4. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 3, отличающийся тем, что средняя секция выполнена с каналом, расположенным по ее оси, и по крайней мере одна из концевых секций также выполнена с каналом, снабженным штуцером для подачи жидкости и/или газа.

5. Проточный электрохимический модульный элемент по п.4, отличающийся тем, что на внутренней поверхности канала средней секции анода нанесен гидравлически непроницаемый слой титана, тантала или ниобия.

6. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, отличающийся тем, что на наружной поверхности катода нанесен слой металла с более высокой, чем материал катода, электропроводностью, например меди, причем по высоте катода слой металла может иметь постоянную или переменную толщину.

7. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, отличающийся тем, что приспособления для установки электродов и диафрагмы выполнены в виде нижней и верхней диэлектрических втулок, имеющих соответственно каналы для ввода жидкости в катодную камеру и вывода жидкости из нее, и установленных на втулках нижней и верхней диэлектрических коллекторных головок, причем головки установлены в пазах втулок с возможностью поворота на 360° и выполнены соответственно с каналами подвода жидкости в анодную камеру и отвода жидкости из нее, при этом каналы втулок и головок снабжены штуцерами для закрепления гибких шлангов

или быстроразъемными соединениями с замками, снабженными уплотнительными кольцами, и имеют поперечное сечение, равное 0,1 - 1,1 площади поперечного сечения соответствующей электродной камеры.

8. Проточный электрохимический модульный элемент по п.7, отличающийся тем, что каналы во втулках и головках выполнены таким образом, чтобы обеспечить тангенциальный ввод обрабатываемой жидкости в электродные камеры и/или вывод жидкости из них.

9. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, отличающийся тем, что диафрагма выполнена ультра-, микро- или нанопористой из керамики на основе оксидов циркония с добавками оксидов алюминия и иттрия, или с добавками оксидов алюминия, иттрия и ниобия, и/или тантала, и/или титана, и/или гадолиния, и/или гафния.

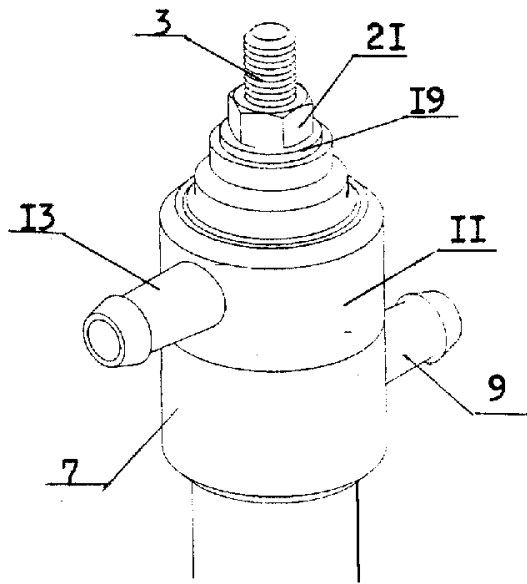
10. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, 9, отличающийся тем, что диафрагма выполнена в виде усеченного конуса с одинаковой толщиной стенок по всей длине, равной 0,4 - 0,8 мм, или наружная или внутренняя поверхность диафрагмы выполнена цилиндрической, а соответственно внутренняя или наружная - конусообразной, при этом толщина стенок у одного торца составляет 0,4 - 0,5 мм, а у другого ~ 0,7 - 0,8 мм, или наружная и внутренняя поверхности диафрагмы выполнены в виде усеченных конусов, причем конусы вершинами направлены в разные стороны и толщина стенок у одного торца составляет 0,4 - 0,5 мм, а у другого 0,7 - 0,8 мм, при этом во всех случаях величина конусности составляет 1 : (100 - 1000).

11. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, 9, отличающийся тем, что внутренняя и наружная поверхности диафрагмы выполнены цилиндрическими, при этом толщина стенок составляет 0,4 - 0,7 мм.

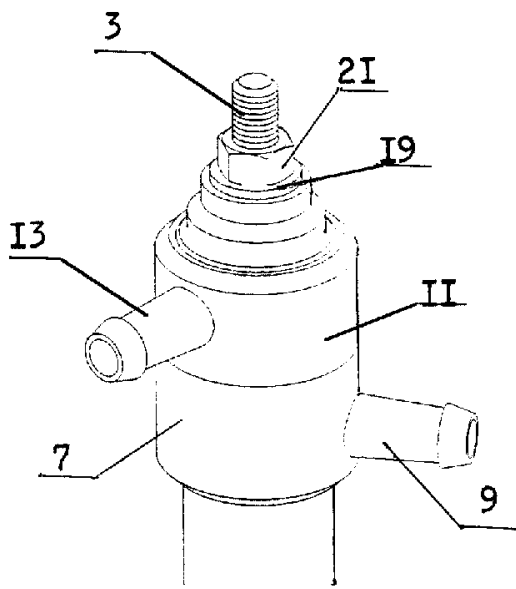
12. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, 9 - 11, отличающийся тем, что по крайней мере на части поверхности пор диафрагмы нанесено тонкослойное металлическое покрытие, равномерно распределенное по толщине диафрагмы.

13. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.1 - 4, 9 - 11, отличающийся тем, что по крайней мере на часть поверхности диафрагмы со стороны катода нанесено тонкослойное металлическое покрытие, равномерно распределенное по поверхности и не изменяющее проницаемость диафрагмы.

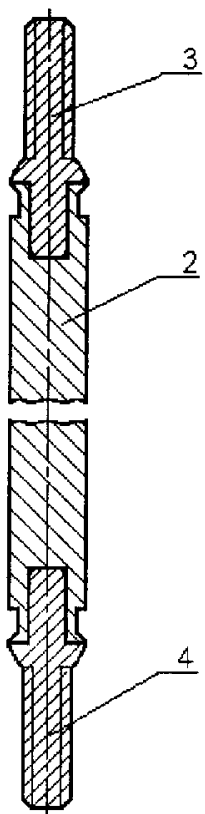
14. Проточный электрохимический модульный элемент по пп.12 и 13, отличающийся тем, что в качестве материала покрытия используют платину, иридий или золото.



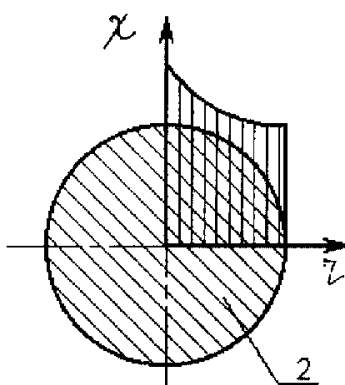
Фиг. 2



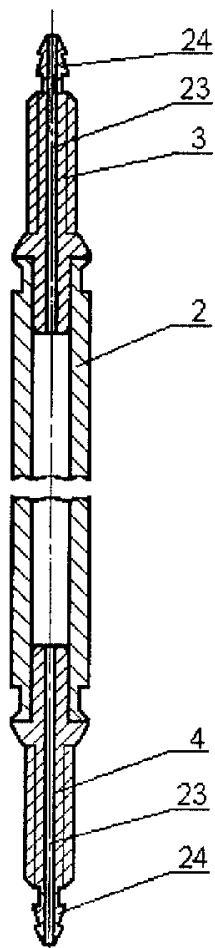
Фиг. 3



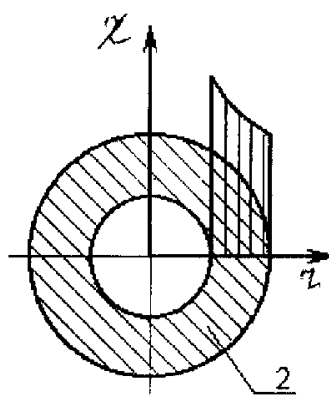
Фиг. 4



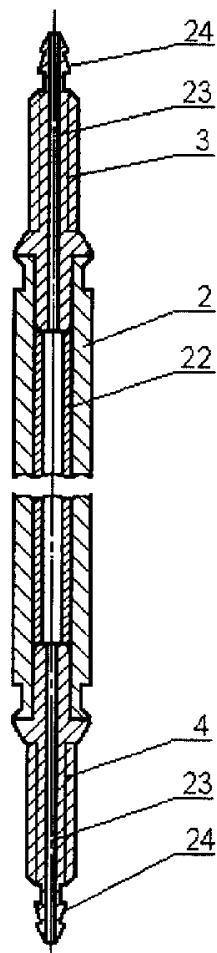
Фиг. 4а



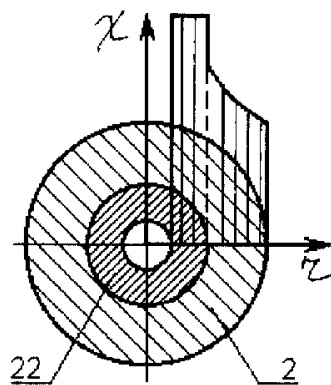
Фиг. 5



Фиг. 5а



Фиг.6



Фиг.6а