



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031921

(51)⁷ C02F 1/467; C25B 11/04; C25B 1/26; (13) B
C02F 1/461

(21) 1-2017-01120

(22) 23/10/2015

(86) PCT/EP2015/074609 23/10/2015

(87) WO 2016/066544 06/05/2016

(30) MI2014A001838 27/10/2014 IT

(45) 25/05/2022 410

(43) 25/08/2017 353A

(73) INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)

Via Bistolfi 35, I-20134 Milano, Italy

(72) IACOPETTI, Luciano (IT); CALDERARA, Alice (IT).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) ĐIỆN CỰC ĐỂ SỬ DỤNG TRONG BÌNH ĐIỆN PHÂN CLO, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ĐIỆN CỰC NÀY VÀ QUY TRÌNH XỬ LÝ DIỆT SINH VẬT CHO DUNG DỊCH NƯỚC NATRI CLORUA

(57) Sáng chế đề cập đến điện cực thích hợp để sử dụng trong các bình điện phân clo, cụ thể là trong việc xử lý điện phân dung dịch natri clorua loãng ngay cả ở nhiệt độ thấp. Điện cực này có thể được sử dụng để tạo ra chất diệt sinh vật dựa trên clo hoạt tính trong nước dẫn tàu sử dụng trong ngành hàng hải. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất điện cực này và quy trình xử lý diệt sinh vật cho dung dịch nước natri clorua.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến điện cực thích hợp để sử dụng trong các bình điện phân clo, như các bình xử lý diệt sinh vật của nước dẫn tàu dùng cho các ứng dụng trong ngành hàng hải.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quy trình điện phân nước biển hoặc các dung dịch nước natri clorua loãng khác với sự tạo thành clo hoạt tính sau đó, nghĩa là hỗn hợp của hypoclorit và các loại oxy hóa khác, có một số ứng dụng trong công nghiệp nhờ tác dụng diệt sinh vật và khử trùng của sản phẩm này. Ứng dụng được quan tâm đặc biệt là xử lý diệt sinh vật trong nước dẫn tàu dùng trong lĩnh vực hàng hải. Như đã biết, trong thực tế, các quy trình dẫn tàu và làm cân bằng được thực hiện trên các tàu lớn khi chúng được dịch chuyển hoặc trong thời gian diễn ra các hoạt động chất hàng và dỡ hàng ở cảng sẽ được tiến hành với lượng nước biển được trữ trong khoang chuyên dụng, các khoang này được làm rỗng hoặc đổ đầy cho phù hợp. Để các khu vực bốc dỡ tránh được nguy cơ nhiễm các loài sinh vật đến từ các môi trường khác nhau, bắt buộc phải tiến hành xử lý diệt sinh vật phòng tránh cho nước thải ra, cụ thể là loại bỏ tất cả các loại vi sinh vật. Các thành phần tạo nên anốt dựa trên nền titan được phủ oxit kim loại quý thích hợp để tạo ra clo hoạt tính từ natri clorua đã được biết đến; tuy nhiên, các thành phần cấu tạo đã biết này thường được đặc trưng bởi tính chọn lọc và hiệu quả kém khi hoạt động với chất điện phân ở nồng độ natri clorua thấp, cụ thể là ở nhiệt độ thấp như với trường hợp nước biển. Việc tạo thành clo hoạt tính ở anốt trong các bình điện phân không ngăn, thường là quá trình điện phân clo, được làm cân bằng thêm bởi sự tạo thành hydro ở catốt đi kèm với sự tăng cục bộ tính kiềm, giúp làm sạch gỉ nhanh chóng ở bề mặt catốt. Về vấn đề này, việc rửa định kỳ catốt bằng axit clohydric thường được thực hiện; việc xử lý này tạo ra một vài vấn đề về độ an toàn và môi trường. Một giải pháp thay thế là tiến hành quá trình điện phân giữa hai điện cực có thành phần cấu tạo giống nhau, hoạt động luân phiên một điện cực làm anốt và điện cực kia là catốt và ngược lại, bằng cách đảo chiều tính phân cực đã dùng một cách định kỳ: theo cách này, thu được tác dụng tự làm sạch của catốt có gi

dưới tác dụng của việc axit hóa cục bộ được gây ra bởi chức năng anốt sau đó. Tuy nhiên, các anốt titan được phủ oxit kim loại quý theo tình trạng kỹ thuật có xu hướng bị khử hoạt tính trong quá trình hoạt động của catốt, do đó tác động xấu đến tổng giá thành của công nghệ này.

Do đó, có mong muốn tạo ra điện cực thích hợp để sử dụng trong các bình điện phân clo khắc phục được các nhược điểm của các giải pháp đã biết này.

Cụ thể, có mong muốn tạo ra điện cực có tính chọn lọc cao trong việc tạo ra clo hoạt tính từ dung dịch natri clorua loãng ngay cả ở nhiệt độ thấp, có thời hạn sử dụng thích hợp đối với các ứng dụng trong công nghiệp ngay cả khi chúng được đảo chiều tính phân cực định kỳ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một mục đích của sáng chế là đề xuất điện cực để sử dụng trong bình điện phân clo, bao gồm:

nền titan,

lớp phủ xúc tác bên trong chứa hỗn hợp các oxit tantan, ruteni và iridi được phủ lên nền,

lớp phủ xúc tác bên ngoài chứa hỗn hợp các oxit titan, ruteni và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm niken, sắt và coban được phủ lên phần trên cùng của lớp phủ xúc tác bên trong.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất điện cực như được xác định theo sáng chế, bao gồm các bước theo thứ tự như sau:

khắc ăn mòn nền titan trong dung dịch axit cho đến khi tạo ra biên dạng độ nhám được kiểm soát;

đưa dung dịch chứa các hợp chất tantan, ruteni và iridi lên nền đã khắc ăn mòn, sau đó phân hủy bằng nhiệt ở nhiệt độ trên 400°C và tạo thành lớp phủ xúc tác bên trong;

đưa dung dịch chứa các hợp chất titan, ruteni và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm niken, sắt và coban lên lớp phủ xúc tác bên trong, sau đó phân hủy bằng nhiệt ở nhiệt độ trên 400°C và tạo thành lớp phủ xúc tác bên ngoài.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình xử lý diệt sinh vật cho dung dịch nước natri clorua bao gồm bước điện phân dung dịch này trong bình điện phân được

trang bị cặp điện cực theo sáng chế với sự tạo thành clo hoạt tính.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các khía cạnh khác nhau của sáng chế được nêu ra trong yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất điện cực thích hợp để sử dụng trong bình điện phân clo, bao gồm nền titan, lớp phủ xúc tác bên trong thứ nhất chứa hỗn hợp các oxit tantan, ruteni và iridi được phủ lên nền, lớp phủ xúc tác bên ngoài bổ sung chứa hỗn hợp các oxit titan, ruteni và ít nhất một nguyên tố được chọn từ niken, sắt và coban. Nền titan có thể bao gồm tấm rắn hoặc cấu trúc có lỗ (như tấm được khoan lỗ, tấm giãn nở hoặc lưới) làm từ kim loại titan pha trộn tùy ý. Theo một phương án, nền titan có trị số độ nhám trung bình R_a nằm trong khoảng từ 4 đến 10 μm , giúp giữ lại tối ưu lớp phủ xúc tác; biên dạng độ nhám này có thể thu được bằng cách khắc ăn mòn có chọn lọc tại các đường biên hạt trong nền titan ở các điều kiện luyện kim có kiểm soát: việc này có thể có thể giúp giữ chặt lớp phủ, với sự ưu tiên đặc biệt đối với lớp phủ xúc tác bên trong tiếp xúc trực tiếp với bề mặt của nền, trong phạm vi tải riêng rộng. Biên dạng độ nhám thu được có thể được kiểm soát bằng các thông số đo bằng máy đo biên dạng, như đã biết trong lĩnh vực. Theo một phương án, tổng lượng kim loại quý trên lớp phủ xúc tác được biểu diễn dưới dạng tổng ruteni và iridi nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/m². Điều này có thể có ưu điểm là tối đa hóa việc khai thác kim loại quý trong toàn bộ vòng đời của điện cực, tối đa hóa thời hạn sử dụng cụ thể của điện cực khi sử dụng lượng tải nhất định của kim loại quý, như quan sát thấy trong thời gian khảo sát thử nghiệm chuyên sâu. Theo một phương án, thành phần trọng lượng của lớp phủ xúc tác bên ngoài gồm 30-60% Ru, 35-70% Ti, và 1-8% tổng Fe, Co và Ni. Các thành phần nằm trong khoảng này của các điện cực đã chứng minh là tối ưu để cân bằng hoạt tính xúc tác của điện cực, tính chọn lọc và thời gian hoạt động của nó, đặc biệt là khi làm việc với chất điện phân được pha loãng - ví dụ với NaCl ở nồng độ thấp hơn 20 g/l – ngay cả ở nhiệt độ thấp, ví dụ dưới 20°C. Nhằm mục đích đảm bảo việc thực hiện chức năng tối ưu trong các bình điện phân clo, có thể tốt hơn nếu phân bố kim loại quý trong thành phần lớp phủ xúc tác để nó tập trung chủ yếu ở lớp ngoài cùng. Việc này có thể đem lại các lợi ích trong việc tạo ra các tính năng tốt hơn về hoạt tính xúc tác và độ bền với một giá thành điện cực xác định. Do đó, theo một phương án, tỷ lệ trọng lượng của hàm lượng

ruteni trong lớp phủ xúc tác bên ngoài so với hàm lượng kim loại quý được biểu diễn dưới dạng tổng ruteni và iridi trong lớp phủ xúc tác bên trong nằm trong khoảng từ 3 đến 10.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất điện cực như nêu trên bao gồm các bước theo thứ tự là khắc ăn mòn nền titan trong dung dịch axit để tạo biên dạng độ nhám có kiểm soát cho nền này, có thể kiểm tra bằng sự phát hiện của máy đo biên dạng; đưa dung dịch chứa các hợp chất tantan, ruteni và iridi lên nền đã khắc ăn mòn, với sự phân hủy bằng nhiệt sau đó ở nhiệt độ cao hơn 400°C và tạo thành lớp phủ xúc tác bên trong; đưa dung dịch chứa các hợp chất titan, ruteni và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm gồm niken, sắt và coban lên lớp phủ xúc tác bên trong; sau đó phân hủy bằng nhiệt ở nhiệt độ trên 400°C cho đến khi tạo thành lớp phủ xúc tác bên ngoài. Theo một phương án, bước khắc ăn mòn được tiến hành ở nhiệt độ 80-90°C trong axit sulphuric 20-30% trọng lượng trong thời gian đủ để dẫn đến sự giảm trọng lượng nền là 150-250 g/m². Điều này có thể có ưu điểm là tập trung phân hủy nền titan tại biên của hạt, giúp giữ chặt lớp phủ xúc tác ở khoảng tải riêng rộng hơn.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình xử lý diệt sinh vật cho dung dịch nước natri clorua, ví dụ nước dẫn tàu dùng cho các ứng dụng trong ngành hàng hải, bao gồm bước điện phân ít nhất một phần dung dịch trong bình điện phân được trang bị một hoặc nhiều cặp điện cực như được mô tả ở trên với sự tạo thành clo hoạt tính. Theo một phương án, quy trình này bao gồm việc đảo chiều định kỳ tính phân cực của điện cực.

Các ví dụ dưới đây được đưa ra để thể hiện các phương án cụ thể của sáng chế, khả năng áp dụng của các phương án này đã được xác nhận rộng rãi trong khoảng giá trị được yêu cầu bảo hộ. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cần hiểu rằng các thành phần và kỹ thuật được nêu trong các ví dụ tuân theo các thành phần và kỹ thuật được phát hiện bởi các tác giả sáng chế hoạt động tốt khi thực hiện sáng chế; tuy nhiên, dựa trên phần bộc lộ của bản mô tả này, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này cần hiểu rằng các thay đổi có thể được thực hiện đối với các phương án cụ thể đã được bộc lộ và vẫn thu được kết quả giống hoặc tương tự mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Tấm titan rắn loại 1 dày 1 mm, có tổng diện tích là 0,5 m², được khắc ăn mòn trong H₂SO₄ 27% trọng lượng ở 87°C trong các chu trình 15 phút với tổng số năm chu trình, cho đến khi quan sát thấy mức giảm trọng lượng là 175,5 g/m². Biên dạng độ nhám thu được được đặc trưng bởi các chỗ lõm tập trung ở đường biên của hạt, như được thể hiện bởi khảo sát SEM, và giá trị độ nhám trung bình R_a được thấy là nằm trong khoảng từ 8,6 đến 10 µm như được xác định bằng máy đo biên dạng thông qua việc đo ở nhiều điểm khác nhau trên bề mặt. Nền thu được theo cách này được chia nhỏ thành các mẫu có kích thước 130 mm x 110 mm. Các mẫu khác nhau được tạo lớp phủ xúc tác chứa các thành phần khác nhau, đáng kể nhất trong số chúng là các mẫu được nêu trong bảng 1. Đối với tất cả các mẫu báo cáo, lớp phủ xúc tác bên trong được lắng bằng cách sử dụng dung dịch nước, được axit hóa bằng axit clohydric, của RuCl₃, H₂IrCl₆ và TaCl₅ trong 5 lớp phủ, với bước làm khô trung gian ở 50°C trong 5 phút và phân hủy bằng nhiệt ở 480°C trong 15 phút sau mỗi lần phủ. Lớp phủ xúc tác bên ngoài được lắng bằng quy trình tương tự, với số lớp phủ nằm trong khoảng từ 25 đến 40, lựa chọn tiền chất của dung dịch nước được axit hóa bằng axit clohydric tương ứng trong số RuCl₃, TiCl₃, Fe(NO₃)₃, NiCl₂ và CoCl₂.

Mẫu	Thành phần của lớp bên trong (% trọng lượng)	Lượng tải kim loại quý (g[Ru+Ir]/m ²)	Thành phần của lớp bên ngoài (% trọng lượng)	Lượng tải kim loại quý (g[Ru]/m ²)
A1	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,27	Ru 46,25, 50 Ti, Fe 2,5 Ni 1,25	12,1
A2	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,25	Ru 46,25, 50 Ti, Fe 2,5 Ni 1,25	16,1
A3	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,27	Ru 46,25, 50 Ti, Fe 2,5 Ni 1,25	31,4
A4	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,20	Ru 40, Ti 54,5, 3,5 Fe, Co 2	18,3
A5	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,18	Ru 38, 60,7 Ti, Fe 1,3	11,0
A6	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,20	Ru 58, Ti 35,5, Ni 6,5	10,7

C1	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,29	Ru 45, Ti 55	15,7
C2	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,11	Ru 38, Ti 62	9,8

Ví dụ 2

Các mẫu từ ví dụ 1 được đưa qua thử nghiệm chuẩn đánh giá hoạt tính điện cực, dưới dạng phép đo điện thế được hiệu chỉnh nhờ vào phân tích đáp ứng tần số (Frequency Response Analysis-FRA) trong NaCl 220 g/l, ở nhiệt độ 85°C và pH=2. Tất cả các mẫu đều chuyển thành có hoạt tính đối với sự giải phóng clo, với điện thế ở anốt nằm trong khoảng từ 1,35 đến 1,36 V ở 1000 A/m².

Các mẫu này tiếp tục được đưa qua thử nghiệm hiệu suất faraday tiêu chuẩn trong NaCl ở 17 g/l, ở nhiệt độ 15°C và mật độ dòng điện 1200 A/m².

Các mẫu A1, A2, A3, A4, A5 và A6 đều thể hiện hiệu suất nằm trong khoảng từ 86 đến 87%, so với các giá trị 81,8% của mẫu C1 và 83,6% của mẫu C2.

Đặc tính tuổi thọ của các mẫu giống nhau này cũng được xác định bằng cách sử dụng thử nghiệm tăng tốc chuẩn, để chúng hoạt động trong NaCl 17 g/l ở nhiệt độ 15°C và mật độ dòng điện 2500 A/m², đảo chiều tính phân cực 12 giờ một lần bắt đầu với hoạt động của anốt. Điện cực được xem là bị khử hoạt tính khi điện thế anốt của nó cao hơn điện thế anốt ban đầu 1 V.

Các mẫu được đánh số từ A1 đến A6 thể hiện tuổi thọ nằm trong khoảng từ 1200 giờ (mẫu A4) đến 1500 giờ (mẫu A3), trong khi mẫu C1 và C2 thể hiện tuổi thọ lần lượt là 500 và 460 giờ.

Phần mô tả trên đây không nhằm giới hạn sáng chế, sáng chế có thể được sử dụng theo các phương án khác nhau mà không nằm ngoài phạm vi bảo hộ của nó, và phạm vi của sáng chế chỉ được xác định bởi các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong toàn bộ phần mô tả và các yêu cầu bảo hộ của đơn sáng chế này, thuật ngữ "bao gồm" và các biến thể của nó như "gồm" và "gồm có" không nhằm loại trừ sự có mặt của các nguyên tố, thành phần hoặc các bước xử lý khác.

Việc thảo luận về các tài liệu, hoạt động, vật liệu, thiết bị, vật dụng và các yếu tố tương tự được bao gồm trong bản mô tả chỉ nhằm mục đích nêu ra bối cảnh của sáng

chế. Việc nêu ra này không gợi ý hoặc thể hiện rằng vấn đề bất kỳ hoặc tất cả các vấn đề nêu ra sẽ là một phần của tình trạng kỹ thuật hoặc là kiến thức chung thông thường trong lĩnh vực liên quan đến sáng chế trước ngày ưu tiên của từng điểm yêu cầu bảo hộ của đơn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Điện cực để sử dụng trong bình điện phân clo, bao gồm:
nền titan,
lớp phủ xúc tác bên trong chứa hỗn hợp các oxit tantan, ruteni và iridi được phủ lên nền,
lớp phủ xúc tác bên ngoài chứa hỗn hợp các oxit titan, ruteni và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm niken, sắt và coban được phủ lên phần trên cùng của lớp phủ xúc tác bên trong.
2. Điện cực theo điểm 1, trong đó nền titan được đặc trưng bởi giá trị độ nhám trung bình R_a nằm trong khoảng từ 4 đến 10 μm .
3. Điện cực theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lớp phủ xúc tác bên trong có tổng lượng tải kim loại quý được biểu diễn dưới dạng tổng ruteni và iridi nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/m^2 .
4. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thành phần trọng lượng của lớp phủ xúc tác bên ngoài bao gồm 30-60% Ru, 35-70% Ti và 1-8% tổng của Fe, Co và Ni.
5. Điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ trọng lượng của hàm lượng ruteni trong lớp phủ xúc tác bên ngoài so với hàm lượng kim loại quý được biểu diễn dưới dạng tổng ruteni và iridi trong lớp phủ xúc tác bên trong nằm trong khoảng từ 3 đến 10.
6. Phương pháp sản xuất điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, bao gồm các bước theo thứ tự như sau:
khắc ăn mòn nền titan trong dung dịch axit cho đến khi tạo ra biên dạng độ nhám được kiểm soát;
đưa dung dịch chứa các hợp chất tantan, ruteni và iridi lên nền đã khắc ăn mòn, sau đó phân hủy bằng nhiệt ở nhiệt độ trên 400°C và tạo thành lớp phủ xúc tác bên trong;
đưa dung dịch chứa các hợp chất titan, ruteni và ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm niken, sắt và coban lên lớp phủ xúc tác bên trong, sau đó phân hủy bằng nhiệt ở nhiệt độ trên 400°C và tạo thành lớp phủ xúc tác bên ngoài.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó dung dịch axit gồm axit sulphuric 20 đến 30% trọng lượng và bước khắc ăn mòn được tiến hành ở nhiệt độ từ 80 đến 90°C cho đến khi thu được mức giảm trọng lượng của nền nằm trong khoảng từ 150 đến 250 g/m^2 .

8. Quy trình xử lý diệt sinh vật cho dung dịch nước natri clorua bao gồm bước điện phân dung dịch này trong bình điện phân được trang bị cặp điện cực theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 với sự tạo thành clo hoạt tính.
9. Quy trình theo điểm 8, trong đó quy trình này còn gồm bước đảo chiều định kỳ tính phân cực của các điện cực của cặp điện cực nêu trên.
10. Quy trình theo điểm 8 hoặc 9, trong đó dung dịch nước natri clorua là nước dẫn tàu dùng cho các ứng dụng trong ngành hàng hải.