



(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)



1-0025938

(51)^{2016.01} C02F 1/46; C02F 1/469; C25B 1/26; (13) B
C25B 11/03; C25B 9/10; C25B 13/02;
C25B 13/04; C25B 13/08; C25B 15/08;
C25B 9/08; C02F 1/461; C25B 11/04

(21) 1-2016-01340

(22) 15/09/2014

(86) PCT/EP2014/069610 15/09/2014

(87) WO 2015/036591 19/03/2015

(30) MI2013A001521 16/09/2013 IT

(45) 26/10/2020 391

(43) 26/09/2016 342A

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

Via Bistolfi 35, I-20134 Milan, Italy

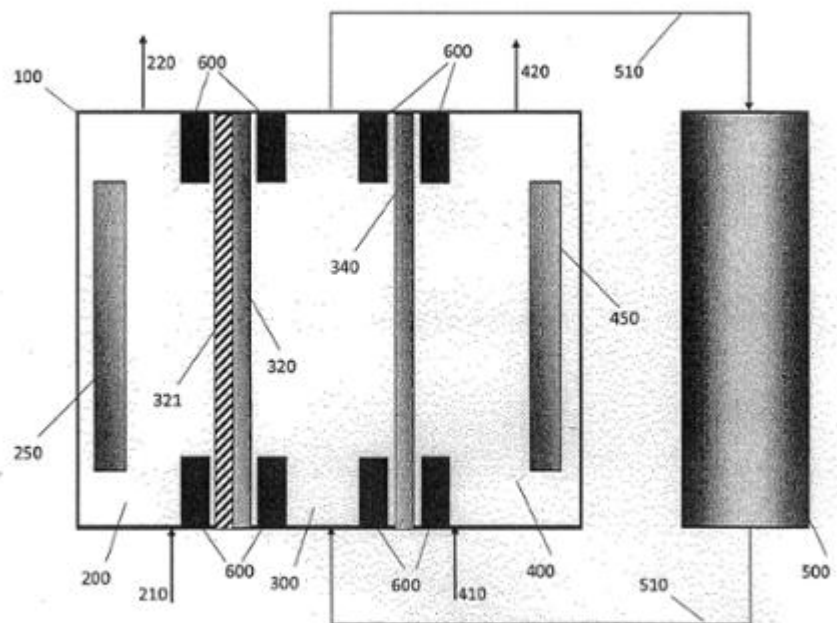
(72) BENEDETTO, Mariachiara (IT); NISHIKI, Yoshinori (JP).

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

(54) BÌNH ĐIỆN PHÂN DỪNG ĐỂ SẢN XUẤT DUNG DỊCH OXY HÓA VÀ
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DUNG DỊCH OXY HÓA CHỨA CLO HOẠT TÍNH
TRONG BÌNH ĐIỆN PHÂN NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến bình điện phân ba ngăn dùng để sản xuất dung dịch sát khuẩn có tính oxy hóa. Ngăn giữa (300) của bình này được tách biệt với ngăn anot (200) bởi màng ngăn (321) làm từ sợi tiếp xúc sát với màng trao đổi anion (320). Màng ngăn (321) được tạo ra từ mạng lưới các sợi polyme hữu cơ được liên kết cơ học với các hạt gốm. Ngăn catot (400) của bình điện phân được tách biệt với ngăn giữa (300) bởi màng trao đổi cation (340). Bên trong ngăn giữa (300), dung dịch natri clorua bão hòa (510) được tuần hoàn. Bên trong thùng chứa (500) của bình điện phân chứa chất xúc tác phân hủy.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất dung dịch oxy hóa chứa clo hoạt tính.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến bình điện phân ba ngăn dùng để sản xuất dung dịch oxy hóa có khả năng sát khuẩn chứa clo hoạt tính.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng dung dịch axit yếu chứa clo hoạt tính, chủ yếu dưới dạng axit hypoclorơ, được biết tới trong nhiều quy trình sát khuẩn thuộc một số lĩnh vực ngành nghề bao gồm các ứng dụng, chẳng hạn trong y tế và vệ sinh; trong ngành thực phẩm, các loại dung dịch này được sử dụng để khử các vi khuẩn gây bệnh chẳng hạn như khuẩn salmonella hoặc khuẩn E.coli từ chu trình sản xuất một số loại thực phẩm. Việc sản xuất liên tục dung dịch chứa clo hoạt tính tự do với nồng độ thích hợp (ví dụ, 50-100 ppm) có thể được tiến hành bằng cách điện phân trong các khoang riêng biệt hoặc hai ngăn, nghĩa là trong các khoang được ngăn bởi màng ngăn bán thấm hoặc màng trao đổi cation và được nạp bằng dung dịch nước muối kiềm clorua; trong trường hợp sau, dung dịch mong muốn được tạo ra trong ngăn anot, trong khi tại ngăn catot tương ứng thu được dung dịch kiềm với các tính chất làm sạch tốt. Tuy nhiên, trong các hệ thống như vậy, hàm lượng muối của sản phẩm được tạo ra trên anot là rất cao để phù hợp cho việc sử dụng trong nhiều lĩnh vực ứng dụng đặc thù (công nghiệp thực phẩm, bệnh viện, nông nghiệp). Sản phẩm được tạo ra trên anot có chất lượng cao có thể thu được với bình điện phân được trang bị ba ngăn, với sự tuần hoàn dung dịch nước muối đậm đặc trong ngăn giữa, tách biệt với ngăn catot bởi màng trao đổi cation và với ngăn anot bởi màng trao đổi anion. Việc lựa chọn tám cách trên đây cho phép các ion natri di chuyển đến ngăn catot tại đó dung dịch kiềm loãng được tạo ra (ví dụ, xút có nồng độ 50-100 ppm khi dung dịch nước muối chỉ gồm natri clorua) và các ion clorua đến ngăn anot, trong đó clo được tạo ra. Tuy nhiên, trên thị trường không có sẵn các màng anion có khả năng chịu được sự ăn mòn của dung dịch axit chứa clo dài hơn vài chục giờ, mặc dù có tính chất kháng được các chất oxy hóa; chi phí bảo trì để thay

thế màng anion trong các bình ba ngăn đã được chứng minh là không phù hợp với yêu cầu công nghiệp.

Do đó, đã xác định được là có nhu cầu tạo ra bình điện phân dùng để sản xuất dung dịch axit chứa clo hoạt tính khắc phục được các hạn chế của tình trạng kỹ thuật, đặc biệt ở khía cạnh độ bền của các thành phần.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các khía cạnh của sáng chế được trình bày trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất bình điện phân để sản xuất dung dịch oxy hóa có các đặc tính sát khuẩn, bình này bao gồm ngăn anot và ngăn catot có ngăn giữa được đặt xen giữa chúng được phân cách bởi tấm cách anot và tấm cách catot; tấm cách catot này, mà nó tách biệt ngăn catot với ngăn giữa, gồm màng trao đổi cation, trong khi tấm cách anot, mà nó tách biệt ngăn anot với ngăn giữa, bao gồm màng ngăn gồm mạng lưới các sợi polyme hữu cơ được liên kết cơ học với các hạt vật liệu gốm. Theo một phương án, màng ngăn này được sử dụng làm tấm cách anot được gắn lên hoặc khác đi được sắp xếp tiếp xúc sát với màng trao đổi anion. Theo một phương án, màng ngăn gồm bằng composit chứa polyme đã được perfluorua hóa và zircon oxit có chiều dày nằm trong khoảng từ 0,1mm đến 1mm, ví dụ tương tự với sản phẩm được bán sẵn bởi Industrie De Nora dưới tên thương mại Polyramix® Tape. Loại vật liệu này có ưu điểm là phù hợp để được sắp xếp theo cách nhiều lớp chồng lên nhau cho đến khi đạt được chiều dày mong muốn; ngoài ra, nó có thể hoạt động trực tiếp dưới dạng tấm ngăn hoặc nó được gắn trực tiếp lên cả hai phía của màng trao đổi anion hoặc một phía của màng này, mà theo một phương án là đối diện ngăn anot. Các màng ngăn loại này có thể thu được bằng cách lắng đọng các sợi polyme dạng lơ lửng thành các tấm mỏng trên đó các hạt gốm được tạo va chạm trước đó bằng phương tiện cơ học, sau đó nung kết và hydrat hóa. Việc kết tủa này có thể thực hiện theo các quy trình đặc thù của ngành giấy (ví dụ, bằng cách lọc bằng nền xốp phù hợp). Các màng ngăn này đã chứng tỏ khá phù hợp để truyền các tính chất bền hóa học vào các màng trao đổi anion thông thường nhất, đồng thời làm tăng tính lựa chọn của chúng. Theo một phương án, ngăn anot được bố trí với bộ phận để nạp nước được mềm hóa, ví dụ, nước có độ cứng không vượt quá 7°F, và với bộ phận chiết xuất dung dịch oxy hóa có tính axit yếu, ví dụ, có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 6,9, chứa clo hoạt tính tự do; ngăn catot được

bố trí với bộ phận để nạp nước được mềm hóa tương tự với ngăn anot và với bộ phận chiết xuất dung dịch catot kiềm, ví dụ, dung dịch xút có độ pH từ 9 đến 11; ngăn giữa được bố trí với bộ phận để tuần hoàn dung dịch nước muối kiềm clorua, ví dụ, dung dịch nước muối natri clorua bão hòa.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất dung dịch oxy hóa chứa clo hoạt tính có khả năng sát khuẩn trong bình điện phân nêu trên, phương pháp này bao gồm bước nạp nước, tùy ý với nước được mềm hóa có độ cứng không vượt quá 7°f, vào ngăn anot, và tùy ý vào ngăn catot; bước tuần hoàn dung dịch nước muối kiềm clorua, tùy ý với dung dịch nước muối natri clorua bão hòa, qua ngăn giữa; bước nạp dòng điện một chiều giữa ngăn anot - được nối với cực dương của bộ cấp điện - và ngăn catot, được nối với cực âm; và bước chiết xuất dung dịch oxy hóa được tạo ra từ ngăn anot. Theo một phương án, bước tuần hoàn dung dịch nước muối kiềm clorua qua ngăn giữa được thực hiện qua thùng chứa bên ngoài chứa chất xúc tác phân hủy, ví dụ chất xúc tác nền RuO₂ hoặc Co₃O₄. Phương án này có thể có ưu điểm giảm bớt hàm lượng clo tự do trong ngăn giữa, giúp bảo vệ màng anion, đặc biệt là trong trường hợp trong đó màng ngăn polyme được gắn chỉ vào phía của màng đối diện ngăn anot. Chất xúc tác RuO₂ hoặc Co₃O₄ này đặc biệt thích hợp cho mục đích này bởi vì nó có thể được đưa vào bồn chứa dưới dạng bước phủ chất xúc tác được gắn vào các thành phần thích hợp, ví dụ vào các tấm được làm bằng titan hoặc vật liệu phù hợp khác được đưa vào trong bồn chứa này. Các chất xúc tác phân hủy khác có khả năng làm giảm bớt clo tự do trong dung dịch nước muối tuần hoàn có thể được sử dụng mà vẫn không nằm ngoài phạm vi sáng chế.

Một số phương án làm ví dụ cho sáng chế sẽ được mô tả dưới đây có liên quan đến hình vẽ kèm theo, hình vẽ này chỉ mang tính chất minh họa sự sắp xếp có tính tương tác của các bộ phận khác nhau một cách tương đối cho các phương án cụ thể của sáng chế; cụ thể, hình vẽ này không nhất thiết phải vẽ theo tỷ lệ.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 thể hiện sơ đồ của bình điện phân theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 thể hiện hình chiếu cạnh của bình điện phân 100 theo một phương án của sáng chế, được chia thành ba ngăn lần lượt bao gồm ngăn anot 200 và ngăn catot 400

có ngăn giữa 300 được đặt xen giữa chúng. Ngăn anot 200 chứa anot 250 và được tách biệt với ngăn giữa 300 bởi bộ phận màng ngăn polyme 321 được gắn vào màng trao đổi anion 320 trên phía hướng về ngăn anot 200. Ngăn catot 400 chứa catot 450 và được tách biệt với ngăn giữa 300 bằng bộ phận là màng trao đổi cation 340. Độ kín khít giữa các ngăn này được đảm bảo bằng bộ phận hệ thống gioăng 600. Bên trong ngăn giữa 300 dung dịch nước muối natri clorua bão hòa hoặc loại dung dịch nước muối kiềm clorua 510 khác được tuần hoàn với sự trợ giúp của bồn chứa 500. Bên trong bồn chứa 500 chứa tùy ý chất xúc tác phân hủy, ví dụ, ruteni đioxit được gắn dưới dạng lớp phủ của các thành phần kim loại (không được thể hiện).

Ngăn anot 200 được cung cấp nước được mềm hóa 210 qua thiết bị cấp thích hợp (không được thể hiện); từ cùng ngăn, dung dịch oxy hóa được tạo ra 220 chứa clo hoạt tính tự do có độ pH axit nhẹ được chiết xuất. Ngăn catot 400 cũng được nạp bằng nước được mềm hóa 410; theo một phương án, nước được mềm hóa 210 và 410 lần lượt nạp vào ngăn anot 200 (dưới đây gọi là dung dịch anot) và ngăn catot 400 (dưới đây gọi là dung dịch catot), được hợp nhất. Theo phương án khác, chỉ có ngăn anot 200 được cung cấp nước được mềm hóa 210. Dung dịch kiềm loãng có hàm lượng muối không đáng kể 420 được chiết xuất ra khỏi ngăn catot 400, phù hợp để sử dụng làm chất làm sạch trong nhiều ứng dụng công nghiệp.

Các ví dụ sau đây được đưa ra để trình bày các phương án cụ thể của sáng chế, mà tính thực tiễn đã được xác nhận chủ yếu theo phạm vi yêu cầu bảo hộ. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực hiểu rõ là các thành phần cấu thành và kỹ thuật được bộc lộ trong các ví dụ mà chúng tuân theo các thành phần cấu thành và kỹ thuật được phát hiện bởi tác giả sáng chế để hoạt động tốt trong thực tiễn của sáng chế; Tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực cũng hiểu rõ là, trong phạm vi sáng chế, còn có thể thực hiện nhiều thay đổi trong các phương án cụ thể này mà chúng được bộc lộ và vẫn có được một kết quả giống hoặc tương tự và không nằm ngoài phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bình điện phân theo sơ đồ được thể hiện trên hình vẽ được lắp ráp bằng cách sử dụng anot 250 gồm có lưới titan có chiều dày 0,5 mm với diện tích 113 mm x 53 mm, được kích hoạt bởi lớp phủ xúc tác dựa trên các oxit của Ru, Ir và Ti; catot 450 gồm có lưới titan có chiều dày 0,5 mm với diện tích 113 mm x 53 mm, được kích hoạt bởi lớp

phủ xúc tác dựa trên Pt; màng trao đổi cation 340 thuộc loại Nafion[®] N115, do DuPont sản xuất; tấm cách anot bao gồm màng trao đổi anion 320 thuộc loại FAP-0, do Fumatec sản xuất, có hai lớp băng màng ngăn polyme 321 có chiều dày 0,5 mm thuộc loại Polyramix[®] Tape do Industrie De Nora sản xuất được đặt lên trên phía hướng về ngăn anot 200, gồm có mạng lưới sợi PTFE được làm biến tính bởi các hạt Zr thu được bằng cách kết tủa thành tấm mỏng từ các sợi huyền phù trong nước, sấy ở nhiệt độ 100 °C, nung kết ở nhiệt độ 345 °C trong 90 phút và xử lý trong 60 phút trong xút ăn da loãng có độ pH 11 chứa 0,1% chất hoạt động bề mặt Zonyl[®] ở nhiệt độ 90°C. Ngăn anot 200 và ngăn catot 400 lần lượt được nạp dung dịch anot và dung dịch catot gồm có nước được mềm hóa đạt 4°F. Ngăn giữa 300 được nạp dung dịch nước muối bão hòa 510 có được từ NaCl nguyên chất 99%, đi ra từ thùng chứa 500 chứa một vài tấm titan được phủ bằng sơn dựa trên RuO₂; dung dịch nước muối 510 tại đầu ra được tuần hoàn về bồn chứa 500, như được thể hiện trên hình vẽ. Dung dịch catot 410 được nạp với lưu lượng dòng cố định 1 l/phút, trong khi các lưu lượng của dung dịch anot 210 và dung dịch nước muối 510 được thay đổi trong quá trình thực hiện các thử nghiệm, tất cả được thực hiện khi dòng điện 6A (tương ứng với mật độ dòng điện 1 kA/m²) sau khi nối cực dương của bộ chỉnh lưu vào anot 250 và cực âm vào catot 450. Kết quả tốt nhất theo khía cạnh hiệu quả sản xuất ra clo hoạt tính thu được với lưu lượng của dung dịch anot 210 là 0,6 l/phút và lưu lượng của dung dịch nước muối 510 là 0,7 l/phút. Trong các điều kiện như vậy, có thể tạo ra dung dịch oxy hóa 220 liên tục chứa clo hoạt tính tự do với nồng độ 65-70 ppm có độ pH cao hơn 6. Thử nghiệm này được tiếp tục trong 650 giờ có hiện quả nhất quán. Sự tích tụ clo hoạt tính trong dung dịch nước muối 510 được tuần hoàn được giám sát liên tục, thu được trị số dưới 1 ppm/h. Cuối thử nghiệm, khi mở bình ra không thấy có sự phân hủy nào đối với thành phần bất kỳ.

Ví dụ so sánh

Bình điện phân được lắp ráp tương tự với ví dụ nêu trên ngoại trừ đối với tấm cách anot, trong trường hợp này gồm có màng trao đổi anion 320 chỉ thuộc loại FAP-0, không có bất kỳ màng ngăn polyme 321 nào được đặt xen giữa. Thử nghiệm được thực hiện tại cùng mật độ dòng điện, với lưu lượng dung dịch anot 210 là 0,6 l/phút, dung dịch catot là 1 l/phút và dung dịch nước muối 510 là 0,7 l/phút. Trong các điều kiện như vậy, có thể tạo ra dung dịch oxy hóa 220 liên tục chứa clo hoạt tính tự

do với nồng độ 80 ppm với độ pH vào khoảng 6. Trong quá trình thử nghiệm, đã quan sát thấy mức tích tụ clo hoạt tính đạt khoảng 2 ppm/giờ bên trong dung dịch nước muối 510 được tuần hoàn. Thử nghiệm bị dừng bắt buộc sau khoảng 50 giờ do có sự phân hủy đột ngột đối với màng anion, được phát hiện thông qua việc nhiễm ion natri vào dung dịch tạo ra 220. Thử nghiệm được lặp lại với màng anion khác (Selemion[®], do Asahi Glass sản xuất) có kết quả gần như tương tự.

Mô tả trên đây không được dự định để giới hạn sáng chế, mô tả này có thể được sử dụng theo các phương án khác nhau và không nằm ngoài phạm vi của sáng chế, và phạm vi bảo hộ hoàn toàn được xác định theo các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong toàn bộ bản mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ của sáng chế, thuật ngữ "bao gồm" và các biến thể của nó không nhằm loại trừ sự hiện diện của các thành phần, bộ phận khác hoặc các bước quy trình bổ sung.

Các phân tích về các tài liệu, các hoạt động, các vật liệu, thiết bị, hạng mục và tương tự được bao gồm trong bản mô tả này chỉ nhằm mục đích cung cấp bối cảnh cho sáng chế. Không được đề xuất hay trình bày rằng bất kỳ hoặc tất cả các đối tượng đã hình thành một phần cơ sở của tình trạng kỹ thuật hoặc là kiến thức chung trong lĩnh vực liên quan đến sáng chế trước ngày ưu tiên của mỗi điểm yêu cầu bảo hộ theo sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bình điện phân dùng để sản xuất dung dịch oxy hóa, bình này bao gồm ngăn anot chứa anot và ngăn catot chứa catot với ngăn giữa được phân cách bởi tấm cách anot và tấm cách catot được bố trí giữa chúng, tấm cách catot này được đặt xen giữa ngăn catot và ngăn giữa nêu trên bao gồm màng trao đổi cation, tấm cách anot được đặt xen giữa ngăn anot và ngăn giữa nêu trên bao gồm màng ngăn được tạo ra bởi mạng lưới sợi polyme hữu cơ được liên kết cơ học với các hạt vật liệu gốm, màng ngăn này được bố trí theo dạng một hoặc nhiều lớp tiếp xúc sát với màng trao đổi anion, trong đó tấm cách anot nêu trên được định hướng với bề mặt chính chỉ gồm màng ngăn đối diện anot.
2. Bình điện phân theo điểm 1, trong đó màng ngăn của tấm cách anot được làm bằng bằng composit chứa polyme đã được perflorua hóa và zircon oxit có chiều dày từ 0,1mm đến 1mm.
3. Bình điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ngăn anot được bố trí với bộ phận cấp nước và bộ phận chiết xuất dung dịch oxy hóa, ngăn catot được bố trí với bộ phận cấp nước và bộ phận chiết xuất dung dịch catot kiềm, ngăn giữa được bố trí với bộ phận để tuần hoàn dung dịch nước muối kiềm clorua.
4. Phương pháp sản xuất dung dịch oxy hóa chứa clo hoạt tính trong bình điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, phương pháp này bao gồm các bước đồng thời hoặc liên tiếp sau:
 - cung cấp nước vào ngăn anot và tùy ý vào ngăn catot;
 - tuần hoàn dung dịch nước muối kiềm clorua qua ngăn giữa;
 - cung cấp dòng điện một chiều giữa anot và catot;
 - chiết xuất dung dịch oxy hóa được tạo ra từ ngăn anot.
5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó nước được cung cấp vào các ngăn anot và ngăn catot có độ cứng không lớn hơn 7°F.
6. Phương pháp theo điểm 4 hoặc 5, trong đó bước tuần hoàn dung dịch nước muối kiềm clorua được thực hiện qua thùng chứa bên ngoài chứa tùy ý chất xúc tác phân hủy nền RuO₂ hoặc Co₃O₄.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 6, trong đó dung dịch oxy hóa được chiết xuất từ ngăn anot có độ pH từ 4 đến 6,9.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 7, trong đó dung dịch nước muối kiềm clorua là dung dịch nước muối natri clorua bão hòa.

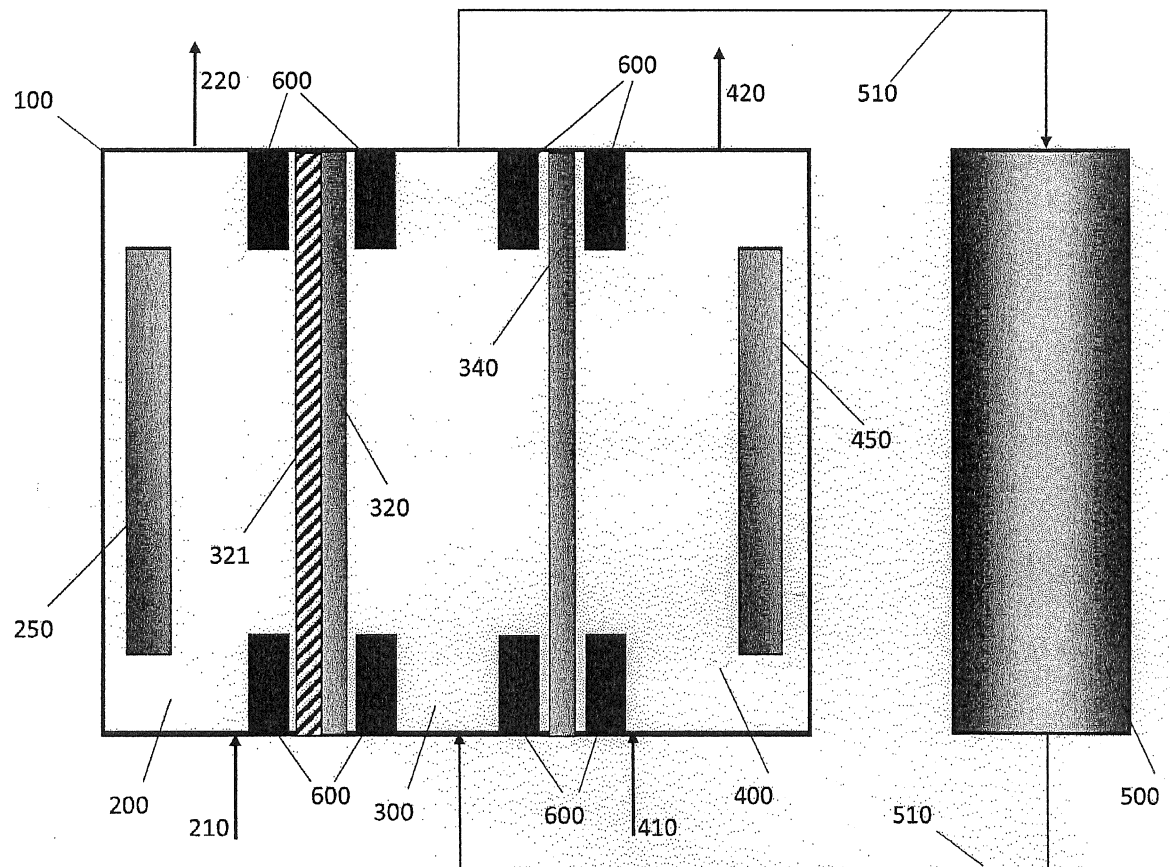


Fig. 1