

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039986**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.05

(51) Int. Cl. **H01M 12/00** (2006.01)
H01M 12/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991723

(22) Дата подачи заявки
2018.03.06

**(54) УПРАВЛЕНИЕ С ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
УЛУЧШЕННОЙ КОНСТРУКЦИИ**

(31) 62/467,518; 62/468,544; 62/469,224

(32) 2017.03.06; 2017.03.08; 2017.03.09

(33) US

(43) 2020.03.31

(86) PCT/US2018/021103

(87) WO 2018/165127 2018.09.13

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЭВОКУА УОТЕР ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЛЛК (US)**

(56) US-A1-20110024361
US-A1-20060249393
US-A-4101394
US-A1-20030213704
US-B1-6638413
US-A1-20110120958

(72) Изобретатель:
**Дьюкс Саймон Пол, Гу Джордж И.,
Гриффис Джошуа, Шо Майкл Дж.
(US)**

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(57) Раскрыт способ функционирования электрохимической ячейки, включающий подачу водного раствора в электрохимическую ячейку, пропускание электрического тока через анод и катод с целью получения продукта, мониторинг напряжения, концентрации растворенного водорода или состояния водного раствора, и перемену полярности анода и катода в зависимости от измеренной величины одного из параметров. Раскрыта электрохимическая система, включающая электрохимическую ячейку, включающую анод и катод, источник водного раствора, имеющий выпускное отверстие, выполненное с возможностью гидравлического соединения с электрохимической ячейкой, датчик для измерения параметра и контроллер, предназначенный для осуществления перемены полярности анода и катода в зависимости от измеренной величины параметра. Также раскрыты способы снижения накопления газообразного водорода в электрохимической ячейке. Также раскрыты способы улучшения функционирования электрохимической ячейки.

039986 B1

039986 B1

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Согласно Пункту 35 U.S.C. §119(e) настоящая заявка претендует на приоритет предварительной патентной заявки US 62/468544, поданной 8 марта 2017 г., озаглавленной "Обеспечение управления с обратной связью в электрохимической системе улучшенной конструкции (Implementation of Feedback Control for Improved Electrochemical System Design)", предварительной патентной заявки US 62/467518, поданной 6 марта 2017 г., озаглавленной "Конфигурации электрохимического полуэлемента для самоочищающихся устройств для электрохлорирования (Half-Cell Electrochemical Configurations for Self-Cleaning Electrochlorination Devices)", и предварительной патентной заявки US 62/469224, поданной 9 марта 2017 г., озаглавленной "Импульсный источник питания для стабильной подачи агента окисления-восстановления для обеспечения снижения количества водорода, генерируемого при электрохимическом получении гипохлорита (Pulsed Power Supply for Sustainable Redox Agent Supply for Hydrogen Abatement During Electrochemical Hypochlorite Generation)", содержание каждой из которых полностью включено в настоящую работу посредством ссылки для всех целей.

Область техники

Аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, в основном относятся к электрохимическим устройствам и, в частности, к ячейкам (элементам) и устройствам для электрохлорирования, к способам их функционирования и к системам, в которых их применяют.

Сущность изобретения

Согласно одному из аспектов, предложен способ функционирования электрохимической ячейки. Способ может включать введение в электрохимическую ячейку, в участок между анодом и катодом электрохимической ячейки, водного раствора; генерацию между анодом и катодом электрического тока с напряжением, достаточным для образования соединения-продукта из водного раствора, находящегося в электрохимической ячейке; мониторинг по меньшей мере одного параметра, выбранного из группы, состоящей из напряжения, концентрации водорода, растворенного в содержащем в продукт растворе, образующемся в электрохимической ячейке, и состояния водного раствора, в котором образуется газообразный водород; и перемену полярности анода и катода, если по меньшей мере один из параметров находится за пределами заданного диапазона.

В некоторых примерах осуществления способ может включать выбор параметра состояния водного раствора из группы, состоящей из расхода, концентрации растворенного кислорода, концентрации растворенного водорода, pH, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и температуры водного раствора, направляемого в электрохимическую ячейку. Способ может дополнительно включать регулирование величины электрического тока, создаваемого между анодом и катодом на основании данных о состоянии водного раствора. Способ может дополнительно включать регулирование скорости подачи водного раствора на основании данных о состоянии водного раствора.

В некоторых примерах осуществления способ включает выбор задаваемого диапазона, достаточно-го для предотвращения образования в электрохимической ячейке газообразного водорода.

Способ может включать регулирование величины электрического тока, создаваемого между анодом и катодом на основании величины по меньшей мере одного из следующих параметров: расхода водного раствора, напряжения и концентрации водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт.

Способ может включать регулирование скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку на основании величины по меньшей мере одного или более из следующих параметров: скорости вытекания раствора, содержащего продукт, из электрохимической ячейки, концентрации соединения-продукта в растворе, содержащем продукт, и концентрации хлорида в водном растворе.

В некоторых примерах осуществления способ может включать подачу окислителя в водный раствор выше по потоку относительно электрохимической ячейки. Подача окислителя может включать подачу в водный раствор одного или более из следующих агентов: газообразного кислорода, озона, воздуха, обогащенного кислородом воздуха и пероксида водорода.

Способ может включать перемену полярности анода и катода в том случае, если величина напряжения находится за пределами диапазона, составляющего приблизительно от 0,5 до 4,0 В.

Согласно другому аспекту изобретение относится к способу снижения накопления газообразного водорода в ячейке для электрохлорирования. Способ может включать подачу в ячейку для электрохлорирования, в участок между анодом и катодом ячейки для электрохлорирования, жидкого электролита; мониторинг по меньшей мере одного параметра, выбранного из группы, состоящей из напряжения, прикладываемого между анодом и катодом, концентрации водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, получаемом в ячейке для электрохлорирования, и параметра состояния жидкого электролита, выбранного из группы, состоящей из расхода, концентрации растворенного кислорода, концентрации растворенного водорода, pH, ОВП и температуры жидкого электролита, подаваемого в ячейку для электрохлорирования; и перемену полярности анода и катода в ячейке для электрохлорирования в том случае, если по меньшей мере один из параметров находится за пределами диапазона, достаточного для предотвращения образования газообразного водорода в ячейке для электрохлорирования.

Согласно другому аспекту изобретение относится к электрохимической системе, включающей электрохимическую ячейку, включающую корпус, в котором имеются впускное отверстие, выпускное

отверстие, анод и катод, а также источник водного раствора, имеющий выпускное отверстие, выполненное с возможностью гидравлического соединения со впускным отверстием электрохимической ячейки; первый датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения по меньшей мере одного из следующих параметров: напряжения и концентрации водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, образующемуся в электрохимической ячейке; и контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения с первым датчиком, предназначенный для осуществления перемены полярности анода и катода в том случае, если по меньшей мере один из следующих параметров: напряжение и концентрация растворенного водорода превышают установленное пороговое значение.

Система может дополнительно включать второй датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения параметра состояния водного раствора, выбранного из группы, состоящей из расхода, концентрации растворенного кислорода, концентрации растворенного водорода, pH, ОВП и температуры водного раствора. В некоторых примерах осуществления система может включать контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения со вторым датчиком, предназначенный для осуществления перемены полярности анода и катода в том случае, если параметр состояния водного раствора находится за пределами заданного диапазона.

В некоторых примерах осуществления система может включать контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения со вторым датчиком, предназначенный для регулирования скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку на основании данных о состоянии водного раствора.

Контроллер может быть выполнен с возможностью осуществления перемены полярности анода и катода в том случае, если концентрация водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, находится за пределами заданного диапазона, что приводит к накоплению на катоде водорода во время функционирования электрохимической ячейки. Контроллер может быть выполнен с возможностью регулирования величины электрического тока, подаваемого на анод и катод, на основании величины по меньшей мере одного из следующих параметров: расхода водного раствора, напряжения, концентрации кислорода, растворенного в водном растворе, и концентрации водорода, растворенного в водном растворе.

В некоторых примерах осуществления система может дополнительно включать источник окислителя, выполненный с возможностью гидравлического соединения с источником водного раствора, расположенным выше по потоку относительно электрохимической ячейки. Источник окислителя может быть сконструирован и установлен для подачи пероксида водорода в источник водного раствора из выпускного отверстия электрохимической ячейки. Система может дополнительно включать контроллер, предназначенный для регулирования скорости подачи окислителя в водный раствор в зависимости от величины по меньшей мере одного из следующих параметров: количества газообразного водорода, находящегося в электрохимической ячейке, концентрации водорода, растворенного в водном растворе, концентрации кислорода, растворенного в водном растворе, и концентрации кислорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, получаемом в электрохимической ячейке.

Система может дополнительно включать третий датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения параметра состояния раствора, содержащего продукт, получаемого в электрохимической ячейке, выбранного из группы, состоящей из расхода, pH, ОВП, температуры и концентрации соединения-продукта в растворе, содержащем продукт.

В некоторых примерах осуществления система может включать контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения с третьим датчиком, предназначенный для регулирования скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку на основании данных о состоянии раствора, содержащего продукт.

Источник водного раствора может включать по меньшей мере одно из следующих веществ: морскую воду, соленую воду и солевой раствор.

Согласно другому аспекту изобретение относится к способу улучшения функционирования электрохимической ячейки. Способ может включать обеспечение наличия электрохимической системы, обеспечение наличия инструкций для подачи жидкого электролита во впускное отверстие электрохимической ячейки и обеспечение наличия инструкций для соединения выпускного отверстия электрохимической ячейки с участком применения. Электрохимическая система может включать электрохимическую ячейку, включающую корпус, в котором имеются впускное отверстие, выпускное отверстие, анод и катод, и включать первый датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения по меньшей мере одного из следующих параметров: напряжения и концентрации водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, образующемуся в электрохимической ячейке; второй датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения состояния жидкого электролита, выполненный с возможностью гидравлического соединения с впускным отверстием электрохимической ячейки, где параметр состояния выбран из группы, состоящей из расхода, концентрации растворенного кислорода, концентрации растворенного водорода, pH, ОВП и температуры жидкого электролита; и контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения с одним или более датчиками: первым датчиком и вторым датчиком, где контроллер выполнен с возможностью осуществления перемены полярности анода и катода в том случае, если по меньшей мере один из следующих параметров: напряжение, кон-

центрация водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, и параметр состояния жидкого электролита находятся за пределами заданного диапазона.

В некоторых примерах осуществления обеспечение наличия электрохимической системы, включающей электрохимическую ячейку, включает обеспечение наличия электрохимической системы, включающей ячейку для электрохлорирования, и обеспечение наличия инструкций для подачи жидкого электролита во впускное отверстие электрохимической ячейки включает обеспечение наличия инструкций для подачи хлоридсодержащего водного раствора во впускное отверстие электрохимической ячейки.

Настоящее изобретение включает все комбинации любых из одного или более вышеуказанных аспектов и/или примеров осуществления, а также комбинации с одним или более примерами осуществления, представленными в подробном рассмотрении изобретения и в любых примерах.

Краткое описание графических материалов

Сопроводительные графические материалы не обязательно приведены в масштабе. Все идентичные или по существу идентичные компоненты, представленные в различных фигурах графических материалов, обозначены аналогичным числовым обозначением. Для простоты на каждом изображении может быть обозначен не каждый компонент. В приведенных графических материалах

на фиг. 1 представлен график изменения прикладываемого напряжения в зависимости от продолжительности функционирования электрохимической ячейки;

на фиг. 2 представлено изометрическое изображение одного из примеров осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 3 схематично представлена часть одного из примеров осуществления электрохимической системы;

на фиг. 4 схематично представлена часть другого примера осуществления электрохимической системы;

на фиг. 5 схематично представлена часть другого примера осуществления электрохимической системы;

на фиг. 6 схематично представлен один из примеров осуществления электрохимической системы;

на фиг. 7 схематично представлен другой пример осуществления электрохимической системы;

на фиг. 8 представлен график зависимости проводимости раствора от содержания соли;

на фиг. 9 схематично представлена экспериментальная электрохимическая ячейка, применяемая для получения результатов испытаний;

на фиг. 10А представлено изменение во времени величины пропускаемого электрического тока в одном из экспериментов с применением одного из примеров осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 10В представлена зависимость измеренного напряжения от времени, полученная в эксперименте, представленном на фиг. 10А;

на фиг. 11А представлено изменение во времени величины пропускаемого электрического тока в другом эксперименте с применением одного из примеров осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 11В представлена зависимость измеренного напряжения от времени, полученная в эксперименте, представленном на фиг. 11А;

на фиг. 12 представлена зависимость измеренного напряжения от времени, полученная в другом эксперименте с применением одного из примеров осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 13А схематично представлена электрохимическая ячейка согласно одному из примеров осуществления;

на фиг. 13В схематично представлена электрохимическая ячейка согласно одному из примеров осуществления;

на фиг. 14А представлена вольт-амперная кривая системы, работающей при определенном наборе параметров согласно одному из примеров осуществления;

на фиг. 14В представлена вольт-амперная кривая системы, работающей при определенном наборе параметров согласно другому примеру осуществления;

на фиг. 14С представлена вольт-амперная кривая системы, работающей при определенном наборе параметров согласно другому примеру осуществления;

на фиг. 14D представлена вольт-амперная кривая системы, работающей при определенном наборе параметров согласно иному примеру осуществления;

на фиг. 15А схематично представлена часть одного из примеров осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 15В схематично представлена часть другого примера осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 15С схематично представлена часть другого примера осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 15D схематично представлена часть иного примера осуществления электрохимической ячейки;

на фиг. 16А представлена зависимость сопротивления канала от площади его поперечного сечения в электрохимических ячейках, содержащих растворы, имеющие различные содержания соли; и

на фиг. 16В представлена зависимость сопротивления канала от его диаметра в электрохимических ячейках, содержащих растворы, имеющие различные содержания соли.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, в основном относятся к электрохимическим устройствам, применяемым для получения дезинфицирующих средств, таких как гипохлорит натрия, к электрохимическим устройствам, применяемым в способах обработки воды, таких как эффективные окислительные способы (англ. advanced oxidation processes, сокращенно АОР), и к способам снижения количества водорода, образующегося в таких устройствах. Следует понимать, что термины "электрохимическое устройство" и "электрохимическая ячейка" и их грамматические варианты включают "устройства для электрохлорирования" и "ячейки для электрохлорирования" и их грамматические варианты.

Описания аспектов и примеров осуществления, рассмотренных в настоящей работе, включают один или более электродов. Следует понимать, что используемый в настоящем описании термин "металлические электроды" или его грамматические варианты относится к электродам, образованным из, включающим или состоящим из одного или более металлов, например, титана, алюминия или никеля, хотя термин "металлический электрод" не исключает применения электродов, включающих или состоящих из других металлов или сплавов. В некоторых примерах осуществления "металлический электрод" может включать совокупность слоев различных металлов. Металлические электроды, применяемые в одном или более примерах осуществления, рассмотренных в настоящей работе, могут включать сердечник (центральную часть), состоящий из металла с высокой проводимостью, например, меди или алюминия, на который нанесено покрытие из металла или оксида металла, имеющего высокую стойкость по отношению к химическому воздействию растворов электролита, например, слой титана, платины, смешанного оксида металла (СОМ), магнетита, феррита, кобальтовой шпинели, тантала, палладия, иридия, серебра, золота или другие материалы покрытия. На "металлические электроды" может быть нанесено покрытие из устойчивого к окислению материала, неограничивающие примеры которого включают платину, смешанный оксид металла (СОМ), магнетит, феррит, кобальтовую шпинель, тантал, палладий, иридий, серебро, золото или другие материалы покрытия. Смешанные оксиды металлов, применяемые в примерах осуществления, рассмотренных в настоящей работе, могут включать оксид или оксиды одного или более из следующих металлов: рутения, родия, тантала (необязательно в сплаве с сурьмой и/или марганцем), титана, иридия, цинка, олова, сурьмы, сплава титана и никеля, сплава титана и меди, сплава титана и железа, сплава титана и кобальта или других подходящих металлов или сплавов. На аноды, применяемые в примерах осуществления, рассмотренных в настоящей работе, может быть нанесено покрытие из платины и/или оксида или оксидов одного или более следующих металлов: иридия, рутения, олова, родия или тантала (необязательно в сплаве с сурьмой и/или марганцем). На катоды, применяемые в примерах осуществления, рассмотренных в настоящей работе, может быть нанесено покрытие из платины и/или оксида или оксидов одного или более следующих металлов: иридия, рутения и титана. Электроды, применяемые в примерах осуществления, рассмотренных в настоящей работе, могут включать основу из одного или более следующих металлов: титана, тантала, циркония, ниобия, вольфрама и/или кремния. Электроды любых электрохимических ячеек, рассмотренных в настоящей работе, могут быть образованы в виде или из пластин, листов, фольги, экструдированных и/или спеченных материалов.

Используемый в настоящем описании термин "труба" включает цилиндрические трубопроводы, но не исключает трубопроводы, имеющие другую форму поперечного сечения, например, трубопроводы, имеющие поперечное сечение квадратной, прямоугольной, овальной или закругленной формы или в виде любого правильного или неправильного многоугольника.

Используемые в настоящем описании термины "концентрические трубы" или "концентрические спирали" включают трубы или чередующиеся спирали, имеющие общую центральную ось, но не исключают трубы или чередующиеся спирали, окружающие общую ось, которая не обязательно занимает центральное положение относительно каждой из концентрических труб или чередующихся спиралей в комплексе концентрических труб или чередующихся спиралей, или трубы или чередующиеся спирали, имеющие оси, смещенные друг относительно друга.

В настоящей работе рассмотрены различные примеры осуществления ячеек для электрохлорирования и устройств для электрохлорирования; однако, настоящее изобретение не ограничено ячейками или устройствами для электрохлорирования, и аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, могут быть применены к электролитическим и электрохимическим ячейкам, применяемым для различных целей.

Ячейки для электрохлорирования обычно применяют в морских и прибрежных установках, на муниципальных, промышленных и коммерческих предприятиях. Для различных вариантов применения могут быть выбраны соответствующие конструкционные параметры ячеек для электрохлорирования, например, расстояние между электродами, толщина электродов и плотность покрытия, площади электродов, способы электрического соединения и т.д. Аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, не ограничены количеством электродов, расстоянием между электродами, материалом электродов, материалом разделителей, расположенных между электродами, количеством проходов в

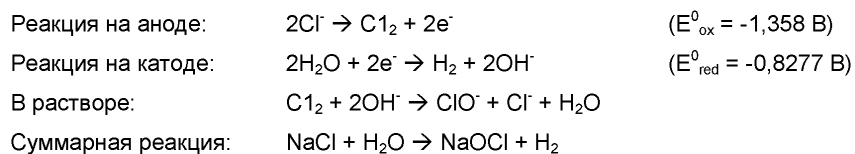
ячейках для электрохлорирования или материалом покрытия электродов.

Электрохимические устройства, в которых проводят химические реакции на электродах, широко используются на промышленных и муниципальных предприятиях. В течение значительного периода времени конструкции и способы управления модулей электрохлорирования, применяемых в настоящее время, оставались неизменными. Двумя основными проблемами, возникающими при промышленном применении электрохимических ячеек в этих системах, являются образование отложений на катоде и образование водорода. Традиционные способы устранения этих проблем ограничивают общую концентрацию гипохлорита, который может быть получен. Таким образом, имеется необходимость создания системы, которая позволила бы решить обе вышеуказанные проблемы без снижения эффективности получения гипохлорита.

В общем случае в системы электрохлорирования может быть подан солевой раствор, соленая вода или морская вода, хотя выбор подаваемого раствора не имеет ограничений. Обычно содержание соли (солёность) в морской воде составляет приблизительно от 3,0 до 4,0%, например содержание соли в морской воде может составлять приблизительно 3,5, 3,6 или 3,7%. Морская вода содержит ионы растворённых солей, включающие ионы натрия, магния, кальция, хлоридные и сульфатные ионы. Морская вода может дополнительно включать один или более из следующих элементов: серу, калий, бромид, углерод и ванадий. Общее количество растворённых твёрдых веществ (сокращенно "ОРТ") в морской воде может составлять приблизительно 35000 мг/л. Содержание соли в солевом растворе обычно превышает приблизительно 3,5%. Например, содержание соли в солевом растворе может составлять приблизительно 4,0, 4,5, 5,0, 7,5 или приблизительно 10%. ОРТ солевого раствора может превышать приблизительно 35000 мг/л. Содержание соли в насыщенном солевом растворе может составлять до приблизительно 25,0%. Содержание соли в соленой воде обычно составляет менее 3,5%. Содержание соли в соленой воде может составлять приблизительно 3,0, 2,5, 2,0 или 1,0%. ОРТ соленой воды может составлять менее приблизительно 35000 мг/л. Например, ОРТ соленой воды может составлять приблизительно от 1000 до приблизительно 10000 мг/л.

Подаваемый раствор может иметь проводимость, характер изменения которой показан на фиг. 8. Обычно в зависимости от содержания соли проводимость подаваемого потока может составлять приблизительно от 0 до 25 См/см. Проводимость соленой воды, в которой содержание соли составляет приблизительно от 0,5 до 2,0%, может составлять приблизительно от 0,5 до приблизительно 4,0 См/см, например приблизительно 0,8 См/см или приблизительно 3,0 См/см. Проводимость морской воды, в которой содержание соли составляет приблизительно 3,5%, может составлять приблизительно от 4,5 См/см до 5,5 См/см, например, приблизительно 5,0 См/см или приблизительно 4,8 См/см. Проводимость солевого раствора, в котором содержание соли составляет приблизительно от 5,0% до 10%, может составлять приблизительно от 7 до 13,0 См/см, например, приблизительно 12,6 См/см. Проводимость насыщенного солевого раствора, в котором содержание соли составляет приблизительно 25%, может составлять приблизительно от 20,0 до приблизительно 23,0 См/см, например, приблизительно 22,2 См/см. Обычно содержание соли и проводимость могут находиться в линейной зависимости, показанной на фиг. 8: $y = 0,9132x + 1,6332$, где y представляет собой проводимость (См/см) и x представляет собой процентное содержание соли (% NaCl).

При работе с системами, полученными на основе солевых растворов, по мере изменения pH в системе электрохлорирования на аноде может происходить образование Cl_2 и кислоты (например, HCl) и на катоде может происходить образование гидроксида и газообразного H_2 . Электрохимические реакции образования гипохлорита натрия из хлорида натрия и воды (электрохлорирование) включают следующие процессы:



Приведенные в этих реакциях электрические потенциалы определены при концентрации (активности) реагентов и продуктов, составляющей 1М, в стандартных условиях (25°C и 1 атм.).

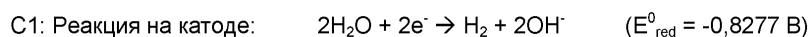
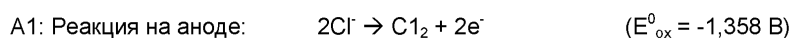
Из приведенных выше реакций понятно, что побочным продуктом электрохимического получения гипохлорита натрия из хлорида натрия и воды является водород. Образование водорода в ячейке для электрохлорирования является нежелательным. Если образуется количество водорода, достаточное для того, чтобы концентрация водорода превысила предел растворимости водорода в воде, то водород может выделяться в виде газа, что может приводить к взрыву. Кроме того, наличие газообразного водорода в ячейке для электрохлорирования может приводить к экранированию части площадей электродов в ячейках для электрохлорирования, препятствуя их контакту с электролитом, находящимся в ячейке, что уменьшает эффективную площадь электрода и снижает эффективность образования гипохлорита натрия. Кроме того, диффузия водорода в материал, такой как титан, из которого часто получают электроды для ячеек для электрохлорирования, может приводить к охрупчиванию электродов и повышать вероятность механического разрушения электродов.

Образование газообразного H_2 приводит к необходимости применения соответствующей установки и способов удаления водорода или его разбавления до концентрации ниже пределов взрываемости. Таким образом, системы электрохлорирования, применяемые для получения гипохлорита натрия из хлорида натрия и воды, обычно снабжены газожидкостными сепараторами и/или воздухоудовками для удаления водорода из раствора и/или из атмосферы или по меньшей мере для поддержания концентрации газообразного водорода ниже концентрации, при которой он может воспламениться. Однако такие газожидкостные сепараторы и/или воздухоудовки повышают капитальные и текущие затраты на установку и работу систем электрохлорирования.

Один из подходов ограничения образования газообразного водорода состоит во введении в систему окислителя, как указано в публикации Международной патентной заявки WO 2017/049052, содержание которой полностью включено в настоящую работу посредством ссылки для всех целей. Реакция восстановления кислорода имеет более низкий потенциал, чем реакция образования водорода. Реакции протекают следующим образом:

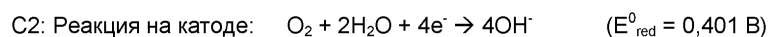
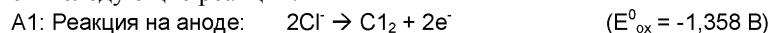


Вторая реакция - это восстановление воды. Таким образом, добавление кислорода к хлоридсодержащему водному раствору может приводить к тому, что реакции образования хлора и гидроксида на аноде и катоде:



$$E^0_{\text{ячейки}} = 2,19 \text{ В}$$

трансформируются в следующие реакции:



$$E^0_{\text{ячейки}} = 0,96 \text{ В}$$

Добавление кислорода в хлоридсодержащий водный раствор позволяет устранять образование и/или накопление водорода в указанных реакциях и также позволяет более чем в два раза снизить напряжение, необходимое для образования хлора и гидроксида. Таким образом, добавление кислорода в хлоридсодержащий водный раствор может не только подавлять или снижать образование и/или накопление водорода, который является побочным продуктом образования гипохлорита натрия из хлорида натрия и воды в ячейке для электрохлорирования, но и позволяет повысить энергетическую эффективность способа получения гипохлорита натрия.

Подача кислорода может быть сложной операцией, поскольку максимальная растворимость кислорода в чистой воде при обычных температуре и давлении составляет лишь приблизительно от 5 до 10 частей на миллион. Одним из способов преодоления проблемы, создаваемой низкой растворимостью кислорода, является подача кислорода под давлением, превышающем атмосферное, с целью повышения растворимости окислителя в водном растворе по сравнению с растворимостью окислителя в водном растворе при атмосферном давлении. Однако некоторые системы могут иметь физические ограничения по давлению.

Аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, относятся к электрохимическим ячейкам, применяемым для получения химических соединений под действием электрической энергии, и к способам конструирования и функционирования таких электрохимических ячеек. Конкретные описания приведены для ячеек для электрохлорирования, предназначенных для получения гипохлорита натрия из хлоридсодержащего (например, содержащего хлорид натрия) водного раствора, например морской воды, соленой воды или солевого раствора; однако раскрытые признаки и способы также могут применяться в других видах электрохимических ячеек и для получения других химических соединений.

Обычно различные параметры, влияющие на общую концентрацию получаемого гипохлорита, взаимосвязаны. Такие параметры включают, например, состав подаваемых материалов, конструкцию электродов, создаваемый электрический ток/напряжение, pH, расход, концентрацию окислителя и температуру. Для получения подходящего продукта можно регулировать один или более из указанных параметров. Кроме того, один или более из указанных параметров можно регулировать для ограничения нежелательных явлений, например, образования водорода.

Технические характеристики системы электрохимической ячейки могут зависеть от состава подаваемого потока. Регулирование состава подаваемых материалов позволяет повысить концентрацию получаемого гипохлорита и подавить нежелательные явления, такие как образование водорода. Не прибегая к какой-либо теории, полагают, что электрический ток на аноде и концентрация NaCl в растворе могут влиять на скорость образования Cl_2 , что, в свою очередь, может влиять на количество образующегося в растворе NaOCl. Таким образом, отношение количества образующегося NaOCl к объемному расходу в системе может быть повышено путем регулирования анодного тока и состава подаваемых материалов. Катодный ток и плотность катодного тока могут влиять на скорость образования H_2 и OH^- . Указанные

скорости образования, в свою очередь, могут влиять на pH и образование осадка в системе.

Подаваемый поток может включать водный раствор солей, например, морскую воду, соленую воду или солевой раствор. В некоторых примерах осуществления регулирование концентрации NaCl в подаваемом потоке позволяет регулировать количество образующегося NaOCl. При стандартном составе подаваемого материала, в котором концентрация Na^+ составляет приблизительно от 10000 до 16000 частей на миллион, и концентрация Cl^- составляет приблизительно от 18000 до приблизительно 23000 частей на миллион, выход NaOCl может быть повышен посредством повышения концентрации Na^+ и Cl^- . При таком стандартном составе подаваемых материалов концентрации образующегося NaOCl могут достигать приблизительно 2000 частей на миллион.

В некоторых примерах осуществления состав подаваемых материалов можно регулировать подачей кислоты. Введение кислоты может понижать pH, ограничивая, таким образом, образование нежелательных побочных продуктов. В некоторых примерах осуществления pH подаваемого потока может быть определен с помощью датчика. Полученные данные могут быть переданы в систему подачи кислоты, с помощью которой кислоту дозируют в подаваемый поток в зависимости от полученной величины pH. Состав подаваемых материалов можно регулировать любым другим способом, включающим контроль pH, рассмотренным в настоящей работе.

В некоторых примерах осуществления часть раствора, содержащего продукт, может быть направлена рециклом в подаваемый поток. Раствор, содержащий продукт, может включать, например, H_2O_2 , который может быть рециркулирован (повторно направлен в процесс) как окислитель. Отношение рециркулируемого объема к объему подаваемого потока может быть отрегулировано, например, с помощью регулирующих клапанов. Рециркуляция части раствора, содержащего продукт, в подаваемый поток позволяет повысить общую концентрацию получаемого гипохлорита. Рециркуляция продукта позволяет снизить требуемое количество электрохимических ячеек, необходимых для получения стабильного продукта, гипохлорита, что позволяет уменьшить общую площадь, занимаемую системой, и повысить возможности использования конечного продукта.

Системы и способы, рассмотренные в настоящей работе, могут включать электрохимические ячейки, особенности которых позволяют снижать, уменьшать, минимизировать, предотвращать или устранять образование отложений на электродах. В некоторых примерах осуществления регулирование pH может ограничивать осаждение нежелательных побочных продуктов на катоде. При работе традиционной электрохимической ячейки величина локального pH на катоде может достигать или превышать 11. Такая высокая величина локального pH может приводить к осаждению ионов Mg и Ca, что приводит к образованию отложений на электроде. В некоторых примерах осуществления величину локального pH на катоде регулируют так, чтобы она составляла приблизительно от 8 до 9. Средний pH в электрохимической ячейке может быть установлен в диапазоне приблизительно от 6 до 9, например приблизительно от 7 до 8.

Регулирование pH может представлять собой регулирование с прогнозированием. В некоторых примерах осуществления pH подаваемого материала измеряют с помощью датчика. В зависимости от полученной величины pH может быть изменен один или более параметров системы. Например, для поддержания pH в пределах требуемого диапазона могут быть уточнены состав подаваемых материалов, расход, создаваемый электрический ток/напряжение или концентрация окислителя на одном или более электроде. В некоторых примерах осуществления pH можно регулировать добавлением регулятора pH, например, минеральной кислоты или щелочи, такой как NaOH. Измеренная величина может быть передана в систему впрыска (подачи), которая может изменять один или более рабочих параметров для регулирования pH. Система впрыска может регулировать pH подаваемого раствора или раствора в электрохимической ячейке. Кроме того или в альтернативном варианте может быть осуществлено регулирование pH с обратной связью. Например, датчик может измерять pH продукта. Как указано, могут быть изменены один или более параметров, или результат измерения может быть передан в систему впрыска, которая может регулировать, как указано, один или более рабочих параметров.

В системах и способах, рассмотренных в настоящей работе, может быть применена периодическая перемена полярности анода и катода для снижения, минимизации, предотвращения или подавления образования или накопления газообразного водорода на катоде, например, за счет регулирования локального pH на электродах. В некоторых электрохимических ячейках полярность изменяют после длительного периода работы для снижения образования отложений, например каждые 12 ч или каждые сутки функционирования. Как указано в настоящей работе, для подавления образования газообразного водорода перемена полярности может быть произведена чаще. Например, в зависимости от условий в системе, для ограничения образования газообразного водорода перемена полярности может быть произведена каждые несколько минут.

Перемена полярности для ограничения образования газообразного водорода может также ограничивать образование отложений. При функционировании электрохимической ячейки локальное образование кислоты обычно происходит на аноде, в то время как водород и побочные продукты скапливаются на катоде. После перемены полярности на бывшем катоде (который стал анодом) может образовываться кислота, что ограничивает локальное образование газообразного водорода и осадков на катоде. Образо-

вание кислоты на текущем аноде также может регулировать локальную величину pH, дополнительно подавляя осаждение на электроде побочных продуктов и предотвращая образование отложений.

Последовательность перемены полярности может быть симметричной или асимметричной. В некоторых примерах осуществления полярность изменяют каждые несколько минут, например, каждые 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 или 60 мин. В некоторых примерах осуществления полярность изменяют каждые несколько часов, например каждые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18 или 24 ч. Период между переменами полярности может составлять от нескольких минут до нескольких часов. Выбор типа и продолжительности цикла перемены полярности не имеет ограничений. Обычно тип и продолжительность цикла перемены полярности может зависеть от состава подаваемых материалов и условиях в электрохимической ячейке. Тип и продолжительность перемены полярности может зависеть от средней величины pH в электрохимической ячейке или величины локального pH на аноде или катоде. В некоторых примерах осуществления полярность может быть изменена при выходе измеряемой величины pH за пределы требуемого диапазона.

На образование продукта и скорости реакций может влиять температура. В некоторых примерах осуществления температуру устанавливают в диапазоне приблизительно от -2 до 45°C. Если температура находится за пределами этого диапазона, то подаваемый раствор может реагировать с электродным катализатором с образованием нестабильных побочных продуктов. Может быть осуществлено регулирование температуры с обратной связью или с прогнозированием. В некоторых примерах осуществления температуру подаваемого материала или раствора, содержащего продукт, измеряют термометром. Один или более параметров системы может быть изменен в зависимости от измеренной величины температуры. Например, в соответствии с результатом измерения могут быть изменены расход, pH, температура или концентрация растворенного кислорода. Температура может быть изменена, например, с помощью теплообменника.

Системы и способы, рассмотренные в настоящей работе, включают электрохимические ячейки, включающие устройства для снижения, подавления, минимизации, предотвращения или устранения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке и/или водорода, растворенного в электролите, находящемся в электрохимической ячейке. Снижение количества водорода может зависеть от плотности тока, расхода, концентрации растворенного водорода и/или концентрации растворенного кислорода (необязательно зависящих от давления). Кроме того, образование газообразного водорода может зависеть от температуры, pH, состава и окислительно-восстановительного потенциала раствора, находящегося вблизи катода электрохимической ячейки. Отношение между этими параметрами может быть количественно определено измерением электрического тока и напряжения с течением времени и построением вольт-амперной характеристики. Точка перехода от образования воды к генерации H₂ может быть определена по вольт-амперной характеристике. На вольт-амперной характеристике при превышении напряжением порогового значения, при котором начинается генерация газообразного водорода, имеется точка перегиба. Общие технические характеристики системы могут быть откалиброваны посредством регулирования вышеуказанных параметров.

Способы, рассмотренные в настоящей работе, могут включать пропускание через анод и катод электрического тока с напряжением, достаточным для образования соединения-продукта. Пропускание электрического тока может быть постоянным до тех пор, пока не потребуются произвести изменение. Например, пропускание электрического тока может быть постоянным до тех пор, пока не потребуются произвести перемену полярности анода и катода, или до тех пор, пока не потребуются пропускать электрический ток в пульсирующем волновом режиме. Такое изменение может быть произведено, например, если один или более параметров указывают на то, что на катоде может образовываться газообразный водород.

Обычно для обеспечения безопасности производят мониторинг и контроль выделяемого газообразного H₂. Количество газообразного H₂ может быть определено с помощью датчика. При наличии большого количества газообразного H₂ в продукте или в системе могут быть применены один или более способов, рассмотренных в настоящей работе.

Для определения момента начала генерации в электрохимической ячейке газообразного водорода, может быть измерено напряжение между анодом и катодом. Разность электрических потенциалов и величина напряжения могут зависеть от типа выбранного электрода и катализатора, проводимости раствора или содержания соли в растворе. Дополнительно, на величину напряжения, при котором начинает выделяться газообразный водород, могут влиять такие параметры, как температура, pH и состав среды. Давление может усиливать диффузию кислорода в текучей среде, и, следовательно, повышенное давление, расход и степень турбулентности также могут влиять на величину напряжения, при котором начинает выделяться газообразный водород. Как показано на диаграммах фиг. 14A-14D, точка перегиба на вольт-амперной характеристике указывает на величину напряжения, при которой начинает выделяться газообразный водород.

Данные, представленные на фиг. 14A, показывают смещение точки перегиба (от приблизительно 1,0 В до приблизительно 1,5 В) при различных значениях давления и скорости потока 3,1 м/с. Данные, представленные на фиг. 14B, показывают смещение точки перегиба (от приблизительно 0,8 до прибли-

тельно 1,1 В) при введении кислорода под давлением, составляющим приблизительно 1,4 бар ($1,4 \cdot 10^5$ Па) при различных расходах. При введении воздуха под давлением приблизительно 6,9 бар ($6,9 \cdot 10^5$ Па) содержание растворенного кислорода может достигать его содержания, аналогичного полученному при введении кислорода под давлением 1,4 бар. Данные, представленные на фиг. 14С, показывают смещение точки перегиба (от приблизительно 1,0 до приблизительно 1,3 В) при введении кислорода под давлением, составляющим приблизительно 3,1 бар ($3,1 \cdot 10^5$ Па) при различных расходах. Данные, представленные на фиг. 14D, показывают смещение точки перегиба (от приблизительно 1,0 до приблизительно 1,5 В) при введении кислорода под давлением, составляющим приблизительно 6,9 бар при различных расходах.

В некоторых примерах осуществления для ограничения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке напряжение может быть ограничено или составлять менее любого из указанных выше диапазонов. В системе с подачей кислорода под давлением 1,4 бар или воздуха под давлением 6,9 бар может поддерживаться напряжение менее приблизительно 0,8, 0,9, 1,0 или 1,1 В, в зависимости от расхода. В системе с подачей кислорода под давлением приблизительно 3,1 бар, в зависимости от расхода может поддерживаться напряжение менее приблизительно 1,0, 1,2 или 1,3 В. В системе с подачей кислорода под давлением приблизительно 6,9 бар в зависимости от расхода может поддерживаться напряжение менее приблизительно 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 или 1,5 В. В системе с расходом, составляющим приблизительно 3,1 м/с, в зависимости от величины напряжения может поддерживаться напряжение менее приблизительно 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 или 1,5 В. Дополнительно параметры могут быть определены из диаграмм, представленных на фиг. 14А-14D.

В некоторых примерах осуществления создают условия, которые позволяют поддерживать в системе заранее заданные параметры, при которых не происходит образование газообразного водорода. Если параметры указывают на условия, при которых может образовываться газообразный водород, то может быть изменена величина электрического тока, пропускаемого через пару анод-катод, или его знак. В зависимости от параметров системы, условия могут быть отрегулированы таким образом, чтобы напряжение составляло менее приблизительно 4,0, 3,0, 2,0, 1,5, 1,0 или 0,5 В. Параметры могут быть отрегулированы таким образом, чтобы напряжение составляло от приблизительно 1,5 В до приблизительно 0,5 В. Параметры могут быть отрегулированы таким образом, чтобы напряжение составляло от приблизительно 1,5 до приблизительно 4,0 В. Параметры могут быть отрегулированы таким образом, чтобы напряжение составляло от приблизительно 0,5 до приблизительно 4,0 В.

В некоторых примерах осуществления добавление окислителя (например, кислорода) в технологический раствор может устранять образование и/или накопление водорода в этих реакциях. Добавление окислителя также может снижать величину напряжения, необходимого для образования хлора и гидроксида, более чем в два раза. Таким образом, в некоторых примерах осуществления добавление окислителя может не только снижать или подавлять образование и/или накопление водорода, который является побочным продуктом при получении гипохлорита натрия из хлорида натрия и воды в ячейке для электрохлорирования, но также может повысить энергетическую эффективность способа получения гипохлорита натрия.

Кроме или в качестве альтернативы воздуху или кислороду окислитель может включать одно или более из следующих веществ: обогащенный кислородом воздух, озон, диоксид углерода, пероксид водорода, фтор, хлор, бром, йод, азотную кислоту, оксид азота одновалентного, нитрат, серную кислоту, пероксисерную кислоту, пероксимоносерную кислоту, соединения шестивалентного хрома, производные перманганата, перборат натрия, нитрат калия или любой другой известный окислитель. Окислитель может находиться в газообразной, твердой или жидкой фазе. Окислитель может включать продукт, полученный в электрохимической ячейке. Например, окислитель может представлять собой H_2O_2 , полученный в электрохимической ячейке. Окислитель может включать любое химическое соединение, имеющее достаточно низкий восстановительный потенциал для захвата электронов, движущихся к молекулам воды и вступающих в реакцию образования свободного водорода. Окислитель может включать любое химическое соединение, имеющее достаточно низкий восстановительный потенциал, составляющий менее -0,8277 В относительно стандартного водородного электрода. Восстановительный потенциал окислителя может изменяться в зависимости от кинетических факторов, таких как концентрация, температура и влияние катализатора.

Подача окислителя в технологический раствор может включать контакт раствора с газообразным окислителем или введение в раствор жидкости, содержащей окислитель. Окислитель может быть подан в подаваемый поток или другой технологический раствор. В некоторых примерах осуществления газообразный окислитель представляет собой кислородсодержащий газ. Жидкость, содержащая окислитель, может представлять собой кислородсодержащую жидкость.

Концентрацию растворенного кислорода можно регулировать. В некоторых примерах осуществления концентрация растворенного кислорода в подаваемом материале или в системе может быть измерена с помощью датчика. Результат измерения может быть передан в систему впрыска, которая может подавать газообразный кислород или растворенный в растворе кислород для регулирования концентрации растворенного кислорода в системе. В некоторых примерах осуществления концентрацию растворенного

кислорода поддерживают в диапазоне приблизительно от 1 до 100 частей на миллион. Может быть установлена концентрация растворенного кислорода, составляющая по меньшей мере приблизительно 1 часть на миллион, 5 частей на миллион, 10 частей на миллион, 20 частей на миллион, 30 частей на миллион, 40 частей на миллион, 50 частей на миллион, 60 частей на миллион, 70 частей на миллион, 80 частей на миллион, 90 частей на миллион, 95 частей на миллион или 100 частей на миллион. Концентрация растворенного кислорода может быть повышена введением окислителя под давлением или подачей водного раствора под давлением.

В некоторых примерах осуществления с помощью датчика можно измерить окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) подаваемого материала, ОВП в системе или в продукте. В зависимости от полученного значения ОВП может быть отрегулирован один или более параметров системы. Например, в зависимости от полученного значения ОВП, может быть отрегулирована концентрация растворенного кислорода, расход, pH, температура или состав подаваемых материалов.

Состав раствора в системе может быть изменен посредством регулирования расхода или скорости подаваемого потока. Обычно повышение расхода или скорости потока приводит к повышению степени турбулентности и перемешивания раствора в системе. Поскольку реакции обычно протекают локально на аноде или катоде электрохимической ячейки, повышение степени турбулентности может влиять на нормализацию состава раствора и pH в системе. В частности, увеличение степени турбулентности или расхода может приводить к увеличению скорости образования продукта, например H_2O_2 или $NaOCl$ и к снижению скорости образования нежелательного газообразного водорода.

Регулирование расхода или скорости потока может быть осуществлено с помощью управления с обратной связью или с прогнозированием. В некоторых примерах осуществления расход или скорость потока подаваемого материала измеряют с помощью расходомера. В зависимости от результатов измерения расхода или скорости потока может быть отрегулирован один или более параметров системы. Например, в зависимости от результатов измерения могут быть отрегулированы расход или скорость потока, pH, температура или концентрация растворенного кислорода. Результат измерения может быть передан в циркуляционный насос, с помощью которого по мере необходимости регулируют расход или скорость потока. Расход может поддерживаться в диапазоне приблизительно от 0,1 до 30 м³/ч. Поддерживаемый расход может составлять 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 9,5, 10, 15, 20, 25 или 30 м³/ч.

Поддерживаемая скорость потока (течения) может составлять приблизительно от 1,0 до 7,0 м/с. Поддерживаемая скорость потока может приблизительно составлять 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 или 7,0 м/с. В некоторых примерах осуществления поддерживаемая скорость потока может составлять приблизительно от 2,0 до 2,5 м/с. Поддерживаемая скорость потока может составлять приблизительно от 2,5 до 3,0 м/с. Поддерживаемая скорость потока может составлять приблизительно от 3,0 до 3,5 м/с. Поддерживаемая скорость потока может составлять приблизительно от 4,0 до 5,0 м/с. Поддерживаемая скорость потока может составлять приблизительно от 5,0 до 7,0 м/с. В некоторых примерах осуществления поддерживаемая скорость потока может составлять приблизительно 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5 м, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5 или 7,0 м/с. Расход или скорость течения может быть повышена или понижена в зависимости от необходимости повышения или снижения степени турбулентности и перемешивания. Например, в морских и прибрежных установках могут быть применены ячейки для электрохлорирования, снабженные концентрическими трубами, в которые в качестве подаваемого материала направляют морскую воду. Скорость течения жидкости через ячейку может составлять приблизительно 2,1 м/с, что приводит к высокой турбулентности потока, что, в свою очередь, может снижать вероятность засорения и образования отложений на поверхностях электродов.

Кроме того, для определения требуемого изменения расхода или скорости течения может быть определен один или более параметров продукта или системы. Например, на основании измеренной величины локального pH в системе или на основании полученного состава продукта могут быть увеличены или снижены расход или скорость течения. Расход или скорость течения могут быть увеличены при резком изменении величины локального pH в системе для нейтрализации pH, или в том случае, если определение параметров продукта указывает на возможное образование отложений на электродах.

В некоторых примерах осуществления pH в системе и величина локального pH на катоде могут быть отрегулированы посредством изменения расхода или скорости течения. Основная масса подаваемой воды обычно имеет нейтральный pH. Например, pH морской воды обычно приблизительно составляет от 7,5 до 8,4. Однако кинетика реакций, протекающих в электрохимической ячейке, может изменять pH в системе. Как было указано выше, величина локального pH вблизи катода может превышать 10 или 11. Локальная концентрация OH^- у катода может быть повышена при увеличении скорости (т.е. степени турбулентности и перемешивания). В некоторых примерах осуществления для повышения локальной концентрации OH^- на катоде повышают расход. Таким образом, в некоторых примерах осуществления расход или скорость течения повышают для понижения локального pH на катоде.

Если концентрации H_2 превышают его растворимость, то H_2 по мере его образования может переходить в газообразное состояние, вытесняя соответствующий объем текучей среды и экранируя катод. В некоторых примерах осуществления расход и скорость течения могут быть установлены так, чтобы сни-

зять локальный объем текучей среды на катоде. Снижение локального объема текучей среды при сохранении скорости образования ионов OH^- позволяет повышать величину локального pH на катоде. Расход и скорость течения могут быть установлены так, чтобы обеспечить наличие вблизи электродов объема, достаточного для протекания реакций.

Работа систем и способов может быть осуществлена при регулируемой плотности тока. В некоторых примерах осуществления плотность тока регулируют для образования раствора, содержащего продукт, при одновременном подавлении образования водорода. Величина плотности тока, при которой начинает образовываться водород, может изменяться при изменении других параметров. В одном из примеров, в котором иллюстративный подаваемый поток (солевой раствор) контактирует с воздухом, находящимся при атмосферном давлении, образование водорода может начинаться при плотности тока, составляющей приблизительно -200 А/м^2 . Напротив, если на тот же подаваемый поток воздействует воздух, находящийся под давлением 6,9 бар, то генерация водорода может не начинаться до достижения величины, составляющей приблизительно -2250 А/м^2 . Таким образом, повышенное давление растворенного в подаваемом материале кислорода может оказывать значительное влияние на плотность тока и приводить к повышению количества гипохлорита натрия, который может быть получен до начала генерации водорода. Аналогично, повышение расхода или концентрации кислорода в подаваемом потоке может приводить к повышению рабочих плотностей тока в электрохимическом устройстве и, таким образом, к образованию большего количества раствора, содержащего продукт, до начала генерации водорода. В некоторых примерах осуществления плотность тока оптимизируют (т.е. повышают) для получения раствора, содержащего продукт, при одновременном подавлении образования водорода. В зависимости от параметров плотность тока может составлять приблизительно от -200 А/м^2 до -3000 А/м^2 .

Электрический ток может быть увеличен при работе с высокой линейной скоростью потока. Не прибегая к какой-либо теории, полагают, что повышение скорости течения подаваемого потока позволяет быстрее восполнять кислород, расходуемый в реакции с водородом, за счет подачи свежего сырья. Таким образом, повышение скорости течения подаваемого потока позволяет электродам работать при более высоких плотностях тока и способствует образованию большего количества раствора, содержащего продукт, до начала генерации водорода. В некоторых примерах осуществления повышение содержания кислорода аналогично позволяет повышать величину тока, например, за счет повышения скорости течения или повышения доступности окислителя в подаваемом потоке.

Напряжение пропускаемого через пару анод-катод электрического тока может быть достаточным для образования раствора, содержащего продукт. Обычно конструкция электрохимической ячейки позволяет ей функционировать при создаваемом электрическом токе/напряжении, при котором весь или по существу весь водород реагирует с кислородом, поступающим с подаваемым потоком. В некоторых примерах осуществления величину электрического тока/напряжения, подаваемого на пару анод-катод, можно регулировать для ограничения образования свободного водорода. В некоторых примерах осуществления электрический ток и напряжение на паре электродов могут быть измерены электрическим датчиком. Например, для измерения электрических параметров и построения вольт-амперной кривой может быть применен потенциостат. В соответствии с данными измерения электрических параметров может быть отрегулирован один или более параметров системы. Например, соответствующим образом могут быть уточнены величины электрического тока и напряжения. В некоторых примерах осуществления в соответствии с данными измерения электрических параметров может быть отрегулирована скорость течения или состав подаваемых материалов (например, концентрация окислителя).

Кроме того, на проводимость подаваемого потока могут влиять изменения общего количества растворенных твердых веществ (ОРТ). Напряжение и проводимость в ячейке обратно пропорциональны друг другу. Таким образом, в некоторых примерах осуществления общее потребление мощности электрохимической ячейкой можно регулировать, изменяя концентрацию ОРТ в подаваемом потоке. Концентрацию ОРТ в подаваемом потоке можно регулировать, селективно подавая морскую воду или соленую воду или солевой раствор. Проводимость подаваемого потока или потока продукта может быть измерена с помощью датчика. В зависимости от измеренной величины проводимости может быть изменен один или более параметров системы. В некоторых примерах осуществления в зависимости от измеренной величины проводимости может быть изменена скорость течения, состав подаваемых материалов или pH. В некоторых примерах осуществления для достижения предельной концентрации насыщения окислителя в подаваемом потоке может быть добавлена дополнительная доза окислителя. Как было указано выше, предел растворимости кислорода может препятствовать устранению образования и/или накопления водорода в электрохимической ячейке. В некоторых примерах осуществления концентрация растворенного кислорода может быть увеличена за счет повышения давления подаваемого потока или повышения давления вводимого окислителя (например, кислорода или воздуха). Количество дополнительного дозируемого кислорода может зависеть, например, от параметров течения или степени турбулентности в электрохимической ячейке, коэффициента диффузии кислорода в электрохимической ячейке, рабочего электрического тока, площади катода и т.д.

Для повышения растворимости окислителя в подаваемом потоке или в технологическом растворе, по сравнению с его растворимостью в растворе при атмосферном давлении, окислитель может быть вве-

ден под давлением, превышающим атмосферное. Например, кислород, воздух и/или другой окислитель может быть введен в подаваемый поток при повышенном давлении, составляющем от приблизительно 1 бар (10^5 Па) избыточного давления до приблизительно 7 бар ($7 \cdot 10^5$ Па) избыточного давления, от приблизительно 3 бар ($3 \cdot 10^5$ Па) избыточного давления до приблизительно 5 бар ($5 \cdot 10^5$ Па) избыточного давления, от приблизительно 5 бар ($5 \cdot 10^5$ Па) избыточного давления до приблизительно 10 бар (10^6 Па) избыточного давления, от приблизительно 10 бар (10^6 Па) избыточного давления до приблизительно 16 бар ($1,6 \cdot 10^6$ Па) избыточного давления, или при любом другом давлении, достаточном для введения требуемого количества окислителя в раствор. В некоторых примерах осуществления, по мере поступления обогащенного кислородом материала в электрохимическую ячейку, окислитель может образовывать в электрохимической ячейке микропузырьки. Давление, создаваемое в обогащенном кислородом водном растворе, может быть более низким, чем давление, создаваемое в подаваемом потоке во время введения или воздействия окислителя.

Согласно некоторым примерам осуществления, для ограничения или устранения факторов, замедляющих электрохимические реакции, таких как поляризация и поверхностная абсорбция, питание может быть подано на электроды в пульсирующем волновом режиме. Подача питания в пульсирующем волновом режиме может минимизировать поляризацию на поверхности электрода и уменьшить блокировку поверхности электрода в результате абсорбции. Обычно, если катод применяют для восстановления растворенного кислорода, то поверхность катода может блокироваться ионными частицами. Для поддержания постоянного электрического тока требуется соответствующее повышение напряжения. Уменьшение участков поверхности, доступных для катализа, может приводить к повышению плотности тока или к повышению потенциала на электроде.

Временная блокировка поверхности электрода в результате абсорбции может быть обратимой. Не прибегая к какой-либо теории, полагают, что генерация (приложение) пульсирующего тока может предотвратить ослабление, вероятно, создаваемое временной блокировкой поверхности в результате абсорбции. Пульсирующий ток может доставлять электроны, требуемые для протекания реакции электролиза, что позволяет избежать деактивации поверхности электрода в результате поляризации, поверхностной абсорбции и других процессов, которые приводят к колебаниям между активным и пассивным режимами. В некоторых примерах осуществления пульсирующий ток может быть создан в результате комбинирования неэлектрохимического импульса с электрохимическим импульсом с целью повышения эффективности реакции.

Для проведения чередующихся циклов реагирования и релаксации, в электрохимической реакции может быть применен пульсирующий прямой (однонаправленный) ток. Например, пульсирующий ток может быть подан для попеременного перевода электрода из "активного" в "деактивированное" состояние и обратно во время стабильной работы при подаче прямого тока. Пульсирующий ток может быть подан для проведения любой электрохимической реакции. Пульсирующий ток может быть подан на любой электрод, электрод, имеющий покрытие из катализатора, или электрод другого типа. Пульсирующий ток может быть особенно эффективным при электрохимическом получении химикатов, таких как гипохлорит, в процессе получения которых могут образовываться нежелательные побочные продукты, например, водород. Пульсирующий ток может быть подан при проведении на каталитическом электроде реакции с окислительно-восстановительной молекулой в растворе для предотвращения образования газообразного H_2 .

В некоторых примерах осуществления активное и деактивированное состояния могут включать повышение/понижение величины подаваемого электрического тока, соответственно. Активное и деактивированное состояния могут включать работу в режиме включено/выключено. Активное и деактивированное состояния могут включать перемену знака электрического тока, то есть периодическую смену полярностей электродов анода и катода. При работе в пульсирующем волновом режиме электролитическая ячейка может функционировать при меньшем потенциале. Выбор формы пульсирующего тока не имеет ограничений. Эта форма может включать квадратную волну, синусоидальную волну, треугольную волну или другие формы. Импульс может быть симметричным или асимметричным. Например, форма импульса может быть результатом случайной генерации формы волны. Промежуток времени между импульсами может быть регулярным или нерегулярным.

Может быть подобрана форма волны пульсирующего тока, позволяющая оптимизировать восстановление растворенного кислорода и ограничить образование водорода. Например, импульс может длиться до тех пор, пока, согласно расчетам, не начнется генерация водорода или до момента обнаружения водорода. В некоторых примерах осуществления продолжительность электрического импульса составляет менее 500 с, менее 200 с или менее 100 с. Например, электрический ток может быть подан в пульсирующем режиме с продолжительностью каждого импульса, составляющей приблизительно 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 или 10 секунд. Кроме того, импульсный источник питания может создавать катодный потенциал, составляющий менее 1,6, 1,5, 1,3 или 1,0 В. Другие примеры осуществления продолжительности импульсов и катодного потенциала могут быть выведены из данных, представленных на фиг. 1. Например, как показано на фиг. 1, для ограничения напряжения до соответствующего катодного потен-

циала питания может быть подведено в виде импульса продолжительностью от 0 до 500 с.

Конструкция электродов может влиять на один или более параметров, рассмотренных в настоящей работе. В некоторых примерах осуществления концентрация растворенного кислорода может быть повышена за счет применения электрода на основе пористого углерода. Удельная площадь поверхности электрода на основе углерода может составлять менее приблизительно $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность тока, создаваемая на таком электроде, обычно невысока, и соответствующая общая плотность тока обычно составляет менее 5000 А/м^2 . В некоторых примерах осуществления общая плотность тока составляет менее 4000, менее 3000, менее 2000, менее 1500 или менее 1000 А/м^2 .

В некоторых примерах осуществления для уменьшения образования и/или накопления водорода в поверхность электрода может быть включен катализатор. Катализатор может быть применен для ускорения образования воды из растворенного кислорода и генерируемого водорода. Обычно катализатор помещают на поверхность катода, на котором образуется газообразный водород. Катализатор может включать металл платиновой группы, благородный металл, редкоземельный металл, оксид или их комбинацию. Примеры катализаторов включают оксиды редкоземельных металлов, например оксиды иридия и рутения, и другие смешанные оксиды металлов (СОМ). Катализатор может включать олово, титан, тантал или сурьму. СОМ может включать платину. В некоторых примерах осуществления покрытие может быть нанесено электроосаждением или термическим осаждением.

Электрод на основе пористого углерода в комбинации с платиновым катализатором может отличаться низкой механической прочностью, нестабильностью катализатора и блокировкой электрода. В некоторых примерах осуществления электроды могут быть непористыми. Например, электрод может представлять собой титановый электрод с платиновым покрытием. Титановый электрод с платиновым покрытием, имеющий геометрическую площадь поверхности, может быть применен с любой из методик, рассмотренных выше, которые включают усиление подаваемого потока или повышение давления окислителя, работу при высокой линейной скорости потока или применение источника питания, генерирующего пульсирующий ток.

Отношение площади поверхности электрода к его объему может быть различным и зависеть от таких факторов, как толщина электрода, расстояние между электродами, а также общий размер ячейки. Состав электрода и площадь поверхности могут быть выбраны таким образом, чтобы была возможна перемена полярности. В некоторых примерах осуществления анод и катод имеют, по существу, равную площадь. В некоторых примерах осуществления и анод, и катод имеют покрытие из катализатора. По существу, одинаковая площадь и состав катализатора обоих электродов обеспечивает взаимозаменяемость анода и катода, поскольку позволяет изменять полярность электродов, что способствует снижению образования отложений.

Также могут быть созданы системы с эффективным импульсным источником питания. Электрод, деактивированный при работе с пульсирующим напряжением, может быть приведен в работоспособное состояние в период, когда он не функционирует или имеет противоположный потенциал. В некоторых примерах осуществления системы, рассмотренные в настоящей работе, могут включать совокупность электродов, представляющих собой аноды и катоды. В процессе функционирования один электрод может быть активирован, а другой электрод деактивирован, т.е. его приводят в работоспособное состояние для дальнейшей работы. Активированное и деактивированное состояние каждого электрода может быть обратимым. В промежутке между импульсами деактивированный ранее электрод может быть активирован, в то время как активированный ранее электрод может быть деактивирован для приведения в работоспособное состояние.

Пример электрохимической ячейки 100 представлен на фиг. 2. Электрохимическая ячейка 100 включает расположенные в корпусе анод 102 и катод 103. Электроды могут быть установлены последовательно, как показано на фиг. 2. В некоторых электрохимических ячейках электроды могут быть установлены параллельно, как показано в примерах осуществления, представленных на фиг. 15A-15D. Электроды могут находиться в гидравлическом взаимодействии, которое обеспечивается потоком, протекающим последовательно в прямом направлении, разделяющимися потоками, сливающимися потоками или комбинацией перечисленных потоков. В некоторых примерах осуществления электроды могут быть гидравлически разделены и соединены одним или более ионными соединениями, например солевым мостиком или проницаемой для ионов мембраной. Проницаемая для ионов мембрана может селективно пропускать одновалентные ионы.

Электрохимические ячейки, подходящие для применения в системах и способах, рассмотренных в настоящей работе, могут включать трубчатые концентрические электроды (ТКЭ), плоские электроды (например, располагаемые в ячейках для электрохлорирования с параллельными пластинами (ППЭ)), спиральные электроды, радиально установленные электроды или чередующиеся электроды. Электрохимическая ячейка может быть однопроходной или многопроходной. Электроды могут включать основу из металла с вентильным свойством, например, титана, тантала или ниобия. Электроды могут представлять собой жесткие металлические электроды. Электроды могут быть сформованы экструзией. Электроды могут быть сформованы изгибанием листа металла, например складыванием листа металла. Электроды могут представлять собой газодиффузионные электроды, например, пористые газодиффузионные электроды.

троды. Примеры электрохимических ячеек более подробно рассмотрены в публикации Международной патентной заявки WO 2017/049052, содержание которой полностью включено в настоящую работу посредством ссылки для всех целей.

Электроды могут быть однополярными или биполярными. Электроды могут быть установлены таким образом, что электрический ток протекает между электродами за один проход. Электрический ток может протекать от анода к катоду. В альтернативном варианте электроды могут быть установлены таким образом, что электрический ток протекает через устройство более чем за один проход. Такое устройство может содержать внешние электроды и внутренние электроды. В некоторых примерах осуществления на внутреннюю поверхность внешних электродов нанесено покрытие, служащее анодом. Другой электрод может иметь покрытие или не иметь покрытия (например, для обеспечения перемены полярности). В некоторых примерах осуществления внутренний электрод может представлять собой биполярный электрод, поскольку на часть внешней поверхности внутреннего электрода может быть нанесено покрытие, и оставшаяся часть может не иметь покрытия. В одном из неограничивающих примеров осуществления электрический ток может протекать через электролит от имеющего покрытие внешнего электрода к не имеющей покрытия части внутреннего электрода, вдоль внутреннего электрода к имеющей покрытие части и затем обратно через электролит к не имеющему покрытия внешнему электроду.

В некоторых примерах осуществления электроды могут быть установлены таким образом, что электрический ток совершает множество ходов через устройство, содержащее совокупность внешних электродов и один внутренний электрод. Чередование имеющих покрытие и не имеющих покрытия внешних электродов и нанесение на внутренние электроды покрытия с соответствующими интервалами позволяет электрическому току многократно протекать в прямом и обратном направлениях через электролит. В некоторых примерах осуществления внешние и внутренние электроды имеют покрытие, позволяющее производить перемену полярности. При многократном прохождении может быть увеличен общий объем выпуска дезинфицирующего средства (например, гипохлорита натрия), но при этом не происходит пропорционального повышения создаваемого электрического тока. Для создания более высокого тока при соединении источника прямого тока с ячейкой для электрохлорирования потребовались бы провода большего сечения или электрические шины, более крупные электрические разъемы в ячейке и большая толщина титановых пластин для электродов.

При одной и той же величине электрического тока в многопроходном устройстве может быть достигнута более высокая производительность, чем в однопроходной ячейке. Однако общее падение напряжения в многопроходном устройстве может быть более высоким и приблизительно пропорциональным количеству проходов. При той же производительности для многопроходной ячейки может требоваться более низкая величина электрического тока, которая приблизительно обратно пропорциональна количеству проходов. Однако при той же выходной мощности (кВт) затраты на источник питания могут быть более чувствительны к величине электрического тока на выходе, чем к величине напряжения на выходе, то есть более выгодным является применение многопроходных ячеек.

В некоторых примерах осуществления система может включать комплекты электродов, установленные параллельно. Комплекты электродов могут быть соединены параллельно, причем один комплект соединен с положительным выходом источника прямого тока, а другой комплект соединен с отрицательным выходом. В некоторых примерах осуществления находящиеся между ними электроды могут быть биполярными. Применение комплектов плоских электродов позволяет достичь более высокой плотности упаковки активной площади электродов в единице объема устройства, если их устанавливают так, чтобы обе стороны каждого электрода были доступны для раствора электролита и, таким образом, участвовали в электродных реакциях. Более плотная упаковка и многопроходность позволяют достичь более высокого перепада давлений.

Электроды могут быть расположены в корпусе, конструкция которого обеспечивает электрическую изоляцию электродов от внешней среды и позволяет выдерживать давление текучего электролита, пропускаемого через электрохимическую ячейку. Корпус может представлять собой цилиндрическую или по существу цилиндрическую емкость. Корпус может быть изготовлен из непроводящего материала, не вступающего в химические реакции с растворами электролитов, и он может иметь достаточную прочность, чтобы выдерживать давление в системе. Например, корпус может быть сконструирован так, чтобы он выдерживал до 10 бар (10^6 Па) избыточного давления или до 16 бар ($1,6 \cdot 10^6$ Па) избыточного давления, что при необходимости позволяет впрыскивать окислитель под давлением. В некоторых примерах осуществления может быть установлен твердый сердечник, элемент центральной основы или направляющая потока текучей среды, которая предотвращает протекание текучей среды через центр без захода в зазор между электродами. Между анодом и катодом могут быть установлены разделители, обеспечивающие фиксированное разделение. Для подачи кислорода может быть установлен центральный газовый трубопровод, чтобы кислород мог вступать в реакцию с водородом, получаемым, например, в реакциях электрохлорирования, протекающих в ячейке, с образованием воды. Текучая среда, например, электролит, обрабатываемый в ячейке, может протекать через каналы для текучей среды, имеющиеся в корпусе. Например, текучая среда может быть направлена в направлении, параллельном или, по меньшей мере, по существу, параллельном центральной продольной оси электрохимической ячейки.

В рассмотренных в настоящей работе примерах осуществления, включающих совокупность электродов, анодов или катодов, совокупность электродов, представляющих собой аноды, может быть обобщенно названа анодом или анодным блоком, и совокупность электродов, представляющих собой катоды, может быть обобщенно названа катодом или катодным блоком. В примерах осуществления, включающих совокупность анодных электродов и/или совокупность катодных электродов, совокупность анодных электродов и/или совокупность катодных электродов может быть обобщенно названа парой анод-катод.

Пары электродов могут быть соединены электрическим соединением с помощью одного или более проводящих мостиков, которые могут быть изготовлены из того же материала, что и электроды, например, из титана. Электрохимическая ячейка может включать совокупность анодов, отделенных от катодов каналами для текучей среды. На поверхностях электродов и в объеме раствора происходят электрохимические и химические реакции, в результате которых образуется раствор, содержащий продукт, например, гипохлорита натрия, используемый для дезинфекции.

Электрохимические ячейки, включающие спиральные, концентрические, радиально установленные и чередующиеся электроды, более подробно рассмотрены в публикации Международной патентной заявки WO 2016/133985, содержание которой полностью включено в настоящую работу посредством ссылки для всех целей.

Некоторые аспекты изобретения относятся к электрохимической системе. Электрохимическая система может представлять собой систему электрохлорирования или любую другую электрохимическую систему, способную генерировать электрическую энергию из химических реакций или способствующую протеканию химических реакций под воздействием электрической энергии. Электрохимическая система может включать электрохимическую ячейку, источник водного раствора, один или более датчиков и контроллер.

Один из неограничивающих примеров осуществления электрохимической системы, которая обозначена общим обозначением 800, представлен на фиг. 3. На фиг. 3 элемент 1000 представляет собой электрохимическую ячейку для получения соединения-продукта из водного раствора. В некоторых примерах осуществления соединение-продукт включает соединение на основе хлора, например, дезинфицирующее средство. Соединение-продукт может включать пероксид водорода. В некоторых примерах осуществления водный раствор включает хлоридсодержащий водный раствор. Водный раствор может включать воду, подвергаемую обработке, например, солевой водный раствор, такой как морская вода, солевой раствор или соленая вода.

Электрохимическая ячейка 1000 может быть аналогична ячейке любого из примеров осуществления электрохимических ячеек, раскрытых выше. Корпус 1005 электрохимической ячейки 1000 включает впускное отверстие 1010 и выпускное отверстие 1015. В корпусе 1005 расположена пара анод-катод, рассмотренная выше при описании различных раскрытых электрохимических ячеек. Источник 900 водного раствора включает выпускное отверстие 905, выполненное с возможностью гидравлического соединения (и в процессе функционирования соединено гидравлическим соединением с) со впускным отверстием 1010 электрохимической ячейки 1000.

Источник 805 окислителя может находиться в гидравлическом взаимодействии (и в процессе функционирования соединен гидравлическим соединением с) с источником 900 водного раствора выше по потоку относительно впускного отверстия 1010 электрохимической ячейки 1000. Источник 805 окислителя может находиться или находится в гидравлическом взаимодействии непосредственно с источником 900 водного раствора или может находиться или находится в гидравлическом взаимодействии с точкой 810 впрыска на трубопроводе 815, который может находиться или находится в гидравлическом взаимодействии с источником 900 водного раствора и впускным отверстием 1010 и расположен между источником 900 водного раствора и впускным отверстием 1010 электрохимической ячейки 1000. Выпускное отверстие 1015 электрохимической ячейки 1000 может находиться в гидравлическом взаимодействии (и в процессе функционирования соединено гидравлическим соединением с) с резервуаром для хранения или участком применения 1100, например, через трубопровод 820.

В часть системы 800 могут быть включены различные насосы, перекачивающие различные применяемые водные растворы, но для облегчения чтения изображения на изображении они не представлены. Также могут быть установлены различные датчики, которые могут определять различные рабочие параметры части системы 800 и различных применяемых водных растворов, но они также не представлены на фиг. 3 для облегчения чтения изображения.

Во время функционирования водный раствор может быть подан из источника 900 водного раствора через трубопровод 815 во впускное отверстие 1010 электрохимической ячейки 1000. Окислитель из источника 805 окислителя может быть введен в водный раствор. Окислитель из источника 805 окислителя может быть введен непосредственно в источник 900 водного раствора и/или в трубопровод 815 выше по потоку относительно электрохимической ячейки 1000, где он смешивается с водным раствором, подаваемым в электрохимическую ячейку 1000. В электрохимической ячейке 1000 из водного раствора образуется раствор, содержащий продукт. Раствор, содержащий продукт, вытекает из электрохимической ячейки 1000 через выпускное отверстие 1015 и через трубопровод 820 в резервуар для хранения или в участок 1100 применения.

Источник 805 окислителя может включать систему перемешивания газообразного окислителя, например, воздуха или чистого кислорода с водным раствором, например, водой или водным раствором. В источник 805 окислителя может поступать водный раствор, в который из источника 900 водного раствора, например, через трубопровод 910 или через ответвление трубопровода 815, должен быть добавлен окислитель. Источник 805 окислителя может включать, например, флотационный насос для растворенного воздуха, трубчатый диффузор для создания мелких пузырьков газа, емкость для аэрации, емкость для перемешивания, трубу Вентури или другую систему для насыщения кислородом, предназначенную для смешивания окислителя с водным раствором выше по потоку относительно электрохимической ячейки. Как показано на фиг. 4, в некоторых примерах осуществления источник 805 окислителя может быть встроен в трубопровод 815. В некоторых примерах осуществления источник окислителя может включать трубопровод 835, установленный для рециркуляции продукта, получаемого в электрохимической ячейке 1000, который служит окислителем.

В другом примере осуществления электрохимическая ячейка 1000 дополнительно включает одну или более точек 825 впрыска окислителя, расположенных в корпусе 1005 между впускным отверстием 1010 и выпускным отверстием 1015, как показано на фиг. 5. Точки 825 впрыска окислителя могут быть по существу равномерно распределены по длине корпуса 1005. Через эти точки 825 впрыска дополнительного окислителя дополнительный окислитель может быть введен в электрохимическую ячейку 1000 только в требуемом количестве и на требуемом участке. Например, если окислитель включает такой газ, как воздух или кислород, то может быть нежелательно вводить слишком много окислителя во впускное отверстие 1010 электрохимической ячейки 1000, поскольку он может выделяться из раствора в виде пузырьков газа и частично экранировать анод или катод в электрохимической ячейке 1000, уменьшая площадь электрода, доступную для образования продукта.

Наличие совокупности точек 825 впрыска окислителя может обеспечивать введение во впускное отверстие 1010 меньшего количества окислителя по сравнению с его количеством, требуемым для реакции с водородом на всей длине электрохимической ячейки. Для компенсации потерь окислителя, который был введен через впускное отверстие 1010 и расходуется реакции с водородом, образующимся в электрохимической ячейке 1000, через точки 825 впрыска дополнительного окислителя может быть введен дополнительный окислитель.

Наличие совокупности точек 825 впрыска окислителя в корпусе 1005 может способствовать поддержанию, по существу, одинаковой концентрации окислителя по всей длине электрохимической ячейки 1000. Наличие совокупности точек 825 впрыска окислителя в корпусе 1005 может упрощать подачу окислителя к целевым участкам электрохимической ячейки 1000, которые могут быть недостижимы, если окислитель вводят через впускное отверстие 1010, например, из-за низкой турбулентности и недостаточного перемешивания или низкого числа Рейнольдса потока текучей среды в электрохимической ячейке 1000.

Участок 1100 применения может включать систему на борту судна, систему на буровой платформе, водную систему (например, плавательный бассейн или фонтан), систему обработки питьевой воды или систему, располагаемую в скважине нефтебуровой установки. Участок 1100 применения может включать систему охлаждения воды на судне или морской платформе или балластный резервуар судна.

Другой пример осуществления иллюстративной электрохимической системы, обозначенной общим обозначением 1200, представлен на фиг. 6. Система 1200 включает электрохимическую ячейку 1000, которая может быть аналогична ячейке любого из примеров осуществления электрохимических ячеек, раскрытых выше. Источник окислителя или окислительная система 805 может быть установлена в трубопроводе 815 выше по потоку относительно электрохимической ячейки 1000. Источник 900 водного раствора представлен в виде резервуара. Участок 1100 применения может быть расположен ниже по потоку относительно электрохимической ячейки 1000. Хранилище или резервуар 1105 для хранения может быть расположен между электрохимической ячейкой 1000 и участком 1100 применения и может быть соединен с участком 1100 применения клапаном (не отмечен), который может быть открыт, закрыт или отрегулирован для дозирования в участок 1100 применения требуемых количеств продукта, образующегося в электрохимической ячейке 1000.

Различные насосы могут регулировать течение текучей среды через систему. Один или более датчиков могут отслеживать один или более параметров течения через систему текучей среды, например, водного раствора, который направляют в электрохимическую ячейку, находящуюся в одной или более электрохимических системах, текучей среды, находящейся в электрохимической ячейке, жидкости на участке применения или раствора, содержащего продукт, получаемого или образующегося в электрохимической ячейке. Эти параметры могут включать, например, скорость течения (потока), концентрации ионов, концентрацию хлора, концентрацию кислорода, концентрацию водорода, pH, электрические параметры, температуру, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) или другие интересующие параметры. Дополнительные датчики могут отслеживать параметры самой электрохимической ячейки, например величину электрического тока и/или напряжения на паре анод-катод в электрохимической ячейке, температуру электрохимической ячейки или в электрохимической ячейке или скорость течения электролита через электрохимическую ячейку.

Насосы и датчики могут находиться в соединении с системой управления или контроллером, который сообщается с датчиками и насосами и регулирует работу насосов и других элементов системы, поддерживая требуемые рабочие параметры.

Различные рабочие параметры электрохимических систем, рассмотренных в настоящей работе, можно регулировать или изменять с помощью соответствующей системы управления или контроллера в соответствии с различными параметрами, определяемыми различными датчиками, установленными на разных участках электрохимических систем. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования подачи окислителя в водный раствор, подаваемый в электрохимическую ячейку системы на основании величины по меньшей мере одного или более из следующих параметров: расхода водного раствора, концентрации хлорида в водном растворе или окислительно-восстановительного потенциала жидкой среды на участке применения раствора, содержащего продукт, образующегося в электрохимической ячейке. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования подачи окислителя в водный раствор в зависимости от, по меньшей мере, концентрации соединения-продукта, образующегося в электрохимической ячейке. Контроллер может быть дополнительно выполнен с возможностью регулирования концентрации соединения-продукта, образующегося в электрохимической ячейке, в зависимости от по меньшей мере величины окислительно-восстановительного потенциала жидкой среды на участке применения, выполненный с возможностью гидравлического соединения с выпускным отверстием корпуса электрохимической ячейки. В некоторых примерах осуществления контроллер может быть выполнен с возможностью подачи в водный раствор окислителя в количестве, достаточном для предотвращения образования газообразного водорода при функционировании электрохимической ячейки.

Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования подачи окислителя в водный раствор или подачи водного раствора в электрохимическую ячейку на основании величины по меньшей мере одного или более из следующих параметров: температуры в электрохимической ячейке, pH водного раствора, pH раствора, содержащего продукт, образующегося в электрохимической ячейке, скорости течения водного раствора или раствора, содержащего продукт, ОВП водного раствора или раствора, содержащего продукт, или электрического тока или напряжения, прикладываемого между анодом и катодом. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования подачи окислителя в водный раствор или подачи водного раствора в электрохимическую ячейку на основании величины по меньшей мере одного или более из следующих параметров: количества газообразного водорода, находящегося в электрохимической ячейке, концентрации водорода, растворенного в водном растворе, концентрации кислорода, растворенного в водном растворе, или концентрации кислорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, образующемся в электрохимической ячейке.

Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования величины электрического тока на паре анод-катод в соответствии со скоростью течения водного раствора или скоростью подачи окислителя в водный раствор. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью осуществления перемены полярности анода и катода с целью снижения, предотвращения или подавления образования газообразного водорода в электрохимической ячейке. Например, контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью осуществления перемены полярности электродов, если напряжение, измеренное между парой анод-катод, или концентрация растворенного водорода превышают установленное пороговое значение. В некоторых примерах осуществления контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью осуществления перемены полярности анода и катода с целью предотвращения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке.

Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи электрического тока, который подают в пульсирующем волновом режиме, как указано в настоящей работе. Контроллер может быть выполнен с возможностью изменения, перемены или регулирования электрического тока, создаваемого электродами. В некоторых примерах осуществления контроллер выполнен с возможностью регулирования продолжительности импульсов электрического тока. Кроме того или в альтернативном варианте контроллер может регулировать частоту пульсирующего тока. Продолжительность импульсов и/или частота может быть задана в соответствии с регулярными или нерегулярными интервалами (например, по мере необходимости или если на необходимость указывает измерение датчика). Контроллер может регулировать напряжение, прикладываемое между анодом и катодом. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования пропускаемого электрического тока, прикладываемого напряжения или пульсирующего тока в соответствии с величинами расхода водного раствора, подаваемого в электрохимическую ячейку, напряжения, измеряемого между анодом и катодом, или концентрации газообразного водорода в растворе, содержащем продукт. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования пропускаемого электрического тока, подаваемого напряжения, полярности электродов или пульсирующего тока в соответствии с величиной скорости течения, измеренной величиной pH, измеренной величиной температуры или величиной окислительно-восстановительного потенциала по меньшей мере одного технологического раствора. Контрол-

лер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования пропускаемого электрического тока, подаваемого напряжения, полярности электродов или пульсирующего тока в зависимости от величины концентрации растворенного кислорода или концентрации растворенного водорода по меньшей мере одного технологического раствора.

В некоторых примерах осуществления контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи электрического тока в пульсирующем волновом режиме с целью снижения, предотвращения или подавления образования или накопления газообразного водорода. Например, контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи электрического тока в пульсирующем волновом режиме, если концентрация газообразного водорода превышает установленное пороговое значение, достаточное для начала генерации газообразного водорода во время работы электрохимической ячейки. В некоторых примерах осуществления контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи электрического тока в пульсирующем волновом режиме для по существу полного предотвращения накопления газообразного водорода в электрохимической ячейке.

Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования пропускаемого электрического тока, подаваемого напряжения, полярности электродов или пульсирующего тока в степени, достаточной для предотвращения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке. Создаваемый электрический ток, подаваемое напряжение, полярность электродов или пульсирующий ток могут зависеть от, например, состояния потока или степени турбулентности в электрохимической ячейке, коэффициента диффузии кислорода в электрохимической ячейке, рабочего электрического тока, площади катода и т.д.

В некоторых примерах осуществления контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования одного или более состояний водного раствора в степени, достаточной для предотвращения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью регулирования расхода или состава водного раствора таким образом, чтобы количество подаваемого доступного окислителя находилось в приблизительно стехиометрическом соотношении с количеством соединения-продукта, образующегося в электрохимической ячейке. Регулирование состояния водного раствора может зависеть от, например, состояния потока или степени турбулентности в электрохимической ячейке, коэффициента диффузии кислорода в электрохимической ячейке, рабочего электрического тока, площади катода и т.д. Состав водного раствора можно регулировать дозированной подачей одного или более соединений, например средства для регулирования pH или окислителя.

Кроме того, в некоторых примерах осуществления контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи в водный раствор окислителя в количестве, достаточном для предотвращения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи в водный раствор окислителя в количестве, приблизительно стехиометрическом количестве соединения-продукта, образующегося в электрохимической ячейке, и потенциально контроллер может подавать окислитель в количестве, превышающем стехиометрическое количество, например, для достижения достаточной доступности окислителя на катоде (катадах) электрохимической ячейки, препятствующей образованию на катоде (катадах) водорода в процессе работы ячейки. Избыточное количество кислорода может зависеть от, например, состояния потока или степени турбулентности в электрохимической ячейке, коэффициента диффузии кислорода в электрохимической ячейке, рабочего электрического тока, площади катода и т.д. Контроллер может быть запрограммирован или выполнен с возможностью подачи в водный раствор окислителя в количестве, достаточном для окисления, по существу, всего свободного водорода, находящегося в электрохимической ячейке.

Обычно контроллер может быть запрограммирован для выполнения любого изменения, которое ограничивает или предотвращает образование газообразного водорода. Изменение напряжения на вольт-амперной характеристике может указывать на образование газообразного водорода. Таким образом, контроллер может быть способен регулировать параметры, которые поддерживают напряжение, являющееся индикатором образования газообразного водорода (или в соответствии с установленным пороговым значением напряжения), ниже ограничивающего значения, которое может указывать на образование газообразного водорода. Поскольку образование газообразного водорода обычно зависит от таких условий, как температура, pH, ОВП, концентрация растворенного кислорода и концентрация растворенного водорода, один или более из этих параметров можно контролировать, удерживая их в пределах заданного диапазона, который соответствует ограниченному образованию или полному подавлению образования газообразного водорода в системе.

Для отслеживания и регулирования работы различных элементов системы контроллер может включать компьютеризованную систему управления. Устройства вывода, функционирование которых происходит в соответствии с инструкциями контроллера, могут включать клапаны, насосы или переключатели, которые могут быть применены для подачи водного раствора (например, солевого раствора, соленой воды или морской воды) из источника в электрохимическую систему и/или для регулирования скорости насосов. Один или более датчиков также могут передавать в контроллер сигнал ввода. Эти датчики мо-

гут включать, например, датчики, которые могут представлять собой, например, датчики давления, датчики концентрации химических веществ, датчики температуры или датчики любых других интересующих параметров системы. Эти датчики могут быть локализованы в любой части системы, в которой они будут полезны, например, выше по потоку относительно участка применения, где они находятся в гидравлическом взаимодействии с раствором, содержащим продукт, в электрохимической ячейке или в гидравлическом взаимодействии с раствором вблизи анода или катода и/или выше по потоку относительно впускного отверстия электрохимической ячейки, в гидравлическом взаимодействии с источником водного раствора. Кроме того, дополнительно или в качестве альтернативы к раскрытым механизмам связи, контроллер может включать один или более интерфейсов (не показаны), которые соединяют контроллер с коммуникационной сетью.

Как показано на примере системы, представленном на фиг. 6, система 1200 может включать совокупность датчиков S1-S6, которые могут передавать данные в систему управления или контроллер 2000, который может изменять рабочие параметры компонентов системы 1200 на основании данных, поступающих из датчиков.

Датчики могут включать датчик для измерения концентрации газообразного водорода. Датчик для измерения концентрации газообразного водорода может находиться в гидравлическом взаимодействии с раствором, содержащим продукт. Например, датчик может быть расположен ниже по потоку относительно катода, где может образовываться газообразный водород. Датчик может быть установлен для определения момента достижения концентрацией газообразного водорода порогового значения, которое сигнализирует об опасности. Датчик для измерения концентрации газообразного водорода может быть применен для передачи данных контроллеру, который может быть применен для смены полярности электродов, для модификации подаваемого электрического тока или напряжения (например, для подачи пульсирующего тока) или для модификации скорости подачи водного раствора или окислителя, если жесткость воды, обусловленная присутствием двухвалентных ионов, превышает установленное пороговое значение.

Датчики могут включать датчик S1 температуры, расположенный ниже по потоку относительно теплообменника 1210, который может обеспечивать обратную связь для управления теплообменником, датчик S1 температуры, расположенный в или на электрохимической ячейке 1000, который может быть применен для сбора данных, которые контроллер может использовать для перемены полярности анода и катода, модификации или подачи электрического тока в пульсирующем волновом режиме, регулирования скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку, регулирования количеств окислителя, дозируемых в водный раствор, или для иного воздействия, которое может быть предпринято в соответствии с измеренным значением температуры. Кроме того или в альтернативном варианте система может включать датчик S1 температуры в или на участке 1100 применения, который может обеспечивать обратную связь с контроллером, который может быть применен для определения количества и момента времени подачи продукта в участок 1100 применения.

В некоторых примерах осуществления выше по потоку и/или ниже по потоку относительно электрохимической ячейки 1000 могут быть установлены датчики S2 измерения pH, которые могут обеспечивать обратную связь с контроллером, который может быть применен для управления работой системы 1205 регулирования pH, предназначенной для поддержания pH водного раствора, подаваемого в электрохимическую ячейку 1000, и/или раствора, содержащего продукт, извлекаемого из электрохимической ячейки 1000, в пределах требуемых диапазонов. Например, система 1205 регулирования pH может быть настроена для поддержания pH водного раствора, направляемого в электрохимическую ячейку 1000, в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 10. Может быть применен датчик S2 измерения pH, данные которого могут быть направлены в контроллер, который может применять их для перемены полярности анода и катода, для изменения электрического тока или подачи электрического тока в пульсирующем волновом режиме, для регулирования скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку, для регулирования дозировки окислителя в водный раствор или для выполнения другого действия, которое может быть предпринято в соответствии с измеренным значением pH.

Система 1200 может включать систему 1205 регулирования pH, включающую источник регулятора pH, например, минеральной кислоты или щелочи, такой как NaOH, и теплообменник 1210. Система 1205 регулирования pH может доводить pH водного раствора до величины pH, благоприятной для протекания в электрохимической ячейке 1000 реакций образования частиц целевого продукта, до величины pH, достаточно высокой для подавления образования в электрохимической ячейке 1000 газообразного водорода, и/или до величины pH, достаточно низкой для подавления осаждения магния из водного раствора, находящегося в электрохимической ячейке 1000. Система 1205 регулирования pH может доводить pH водного раствора до величины pH, составляющей, например, от приблизительно 2 до приблизительно 14 или от приблизительно 7 до приблизительно 10. Для доведения температуры водного раствора до температуры, при которой в электрохимической ячейке 1000 протекают реакции с требуемыми кинетическими параметрами, и/или для регулирования растворимости кислорода или водорода в водном растворе может быть применен теплообменник.

Для измерения концентрации растворенного в водном растворе кислорода может быть применен

датчик S3 растворенного кислорода. Для измерения концентрации растворенного в водном растворе водорода может быть применен датчик S3 растворенного водорода. Датчик растворенного кислорода или водорода может определять концентрацию кислорода или водорода на электроде системы или в растворе, содержащем продукт. Контроллер может использовать величину концентрации растворенного в водном растворе кислорода или водорода для управления источником окислителя или окислительной системой 805 в целях поддержания концентрации растворенного в водном растворе кислорода, добавляемого в электрохимическую ячейку, в пределах требуемого диапазона. Контроллер может использовать величину концентрации кислорода или водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, для управления источником окислителя или окислительной системой 805 в целях поддержания концентрации растворенного в водном растворе кислорода, добавляемого в электрохимическую ячейку, в пределах требуемого диапазона.

Расходомер S4 может направлять данные о скорости течения раствора, содержащего продукт, в контроллер, который может использовать эти данные для управления работой насоса P, источника окислителя или окислительной системы 805 и/или для регулирования электрического тока или напряжения, подаваемого на пару анод-катод электрохимической ячейки 1000. В некоторых примерах осуществления расходомер может направлять в контроллер данные о скорости течения водного раствора.

Для определения электрических параметров и/или получения вольт-амперной характеристики водного раствора или раствора, содержащего продукт, которая может быть применена для получения информации о том, работает ли электрохимическая ячейка в пределах требуемого диапазона, может быть применен электрический счетчик S5, например потенциостат. В некоторых примерах осуществления требуемым диапазоном является диапазон, в котором жесткость воды, обусловленная присутствием двухвалентных ионов, достигает величины ниже установленного порогового значения, то есть в электрохимической ячейке не происходит образования газообразного водорода. В некоторых примерах осуществления требуемым диапазоном является диапазон, в котором по существу весь находящийся в электрохимической ячейке водород реагирует с кислородом, подаваемом в водном растворе. Данные, регистрируемые электрическим счетчиком S5, могут быть применены контроллером для управления работой насоса P (т.е. для регулирования скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку), работой источника окислителя или окислительной системы 805 и/или для регулирования электрического тока или напряжения, подаваемого на пару анод-катод электрохимической ячейки 1000. Данные, регистрируемые электрическим счетчиком S5, могут быть применены контроллером для перемены полярности анода и катода или изменения или подачи электрического тока в пульсирующем волновом режиме.

Может быть установлено устройство S6 для измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), которое позволяет измерять величину ОВП жидкой среды на участке 1100 применения; это устройство может быть применено контроллером для определения момента времени и количества раствора, содержащего продукт, который следует направлять в участок 1100 применения. В некоторых примерах осуществления устройство S6 для измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) может быть установлено для измерения ОВП раствора, содержащего продукт, и на основании полученного значения контроллер может регулировать скорость подачи водного раствора в электрохимическую ячейку.

Система 1200 может дополнительно включать колонку 1215 для отделения газа, которая может быть применена для удаления остаточного водорода из раствора, содержащего продукт. Может быть установлен врезной контур 1220, позволяющий отбирать образцы раствора, содержащего продукт, и/или добавлять дополнительные или альтернативные датчики, например датчики для измерения концентраций хлора, кислорода или водорода в растворе, содержащем продукт.

Различные компоненты системы 1200 могут быть последовательно повторяющимся образом расположены на линии один за другим. Например, система 1200 может включать совокупность повторяющихся subsystem, включающих теплообменник 1210, систему 1205 регулирования pH, источник окислителя или окислительную систему 805, электрохимическую ячейку 1000 и возможно насос P, размещенные последовательно на линии один за другим.

Другой пример осуществления электрохимической системы показан на фиг. 7 и обозначен общим обозначением 1300. Система 1300 включает компоненты, аналогичные компонентам системы 1200, представленной на фиг. 6, которые отмечены идентичными обозначениями. Система 1300 отличается от системы 1200 тем, что система 1300 представляет собой систему "подачи и слива", в то время как система 1200 представляет собой систему "однопроходного" типа. В системе 1300 раствор, содержащий продукт, образующийся в электрохимической ячейке 1000, циркулируют по контуру L до тех пор, пока не потребуются слив некоторого количества раствора, содержащего продукт, в резервуар 1105 для хранения и/или участок 1100 применения. Во время или после удаления раствора, содержащего продукт, из контура L в контур L может быть введено дополнительное количество водного раствора из источника 900 водного раствора.

Как указано в настоящей работе, электрохимические ячейки и устройства или ячейки и устройства для электрохлорирования могут быть включены в более крупную систему в виде ее части. В некоторых примерах осуществления система представляет собой базирующуюся в море систему, например судно

или нефтедобывающую морскую платформу, и в других примерах осуществления система представляет собой размещаемое на суше строение, например, электростанцию, нефтебуровое предприятие или систему или другое промышленное предприятие. В других примерах осуществления система представляет собой или может включать плавательный бассейн или систему обработки питьевой воды, сточных вод или промышленных вод, в которой применяют один или более продуктов, получаемых в электрохимических устройствах системы, например, дезинфицирующее средство для обработки или дезинфекции воды.

Такая система может обрабатывать технологическую жидкость или электролит, который в некоторых примерах осуществления представляет собой морскую воду, соленую воду или солевой раствор, поступающий из внешних и/или внутренних по отношению к системе источников. Например, если система представляет собой базирующуюся в море систему, то внешним источником может быть океан, и внутренним источником может быть, например, балластный резервуар судна. В базирующейся на суше системе внешним источником может быть океан, а внутренним источником может быть содержащая соли сточная вода промышленного способа, осуществляемого в этой системе.

В одной или более электрохимических системах из водного раствора может быть получен раствор, содержащий продукт, например хлорированная вода и/или раствор, включающий гипохлорит натрия, который направляют в участок применения. Участок применения может представлять собой источник охлаждающей воды для системы, источник дезинфицирующего средства для балластного резервуара судна, средство обработки скважины для нефтебуровой системы или любую другую систему, в которой может быть применен дезинфицирующий раствор на основе хлора.

Описание примеров осуществления изобретения

Признаки и полезные эффекты рассмотренных выше примеров осуществления и других примеров осуществления изобретения могут быть дополнительно проиллюстрированы приведенными ниже примерами, в которых дополнительно раскрыты полезные эффекты и/или преимущества одной или более систем и методик согласно изобретению, и которые, тем не менее, не ограничивают общий объем изобретения.

Пример 1. Изменение подаваемого напряжения с течением времени

Работу электрохимической ячейки проводили как указано в настоящей работе. В частности, однонаправленный (постоянный, англ. DC) электрический ток пропускали в 3,5% раствор NaCl, насыщенный газообразным кислородом под давлением 100 фунтов на квадратный дюйм (что приблизительно составляет $6,9 \cdot 10^5$ Па). Как показано на фиг. 1, напряжение повышают до 1,6 В в течение 500 с. Газообразный водород обнаруживали по мере его выделения из раствора.

Как показано на фиг. 1, если однонаправленный электрический ток пропускают в виде импульса с продолжительностью 200 с или менее, то величина катодного потенциала ограничена значением -1,5 В. При импульсе продолжительностью 100 с или менее напряжение достигает величины менее -1,3 В. При импульсе продолжительностью 50 с или менее напряжение достигает величины менее -1,0 В.

Таким образом, электрический ток может быть пропущен в виде ограниченных импульсов, что позволяет электрохимической ячейке работать при меньшем потенциале. Пульсирующий ток обеспечивает образование соединения-продукта, но ограничивает образование газообразного водорода.

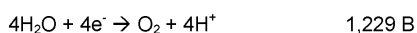
Пример 2. Образование водорода

Работу электрохимической ячейки проводили как указано в настоящей работе. Пример экспериментальной электрохимической ячейки схематично представлен на фиг. 9. Электрохимическая ячейка включала пару анод-катод, изготовленную из Ti сетки с покрытием из Pt. В технологической линии устанавливали эталонный Ag/AgCl электрод для измерения величин электрического потенциала. Через электрохимическую ячейку с линейной скоростью, составляющей приблизительно 2 м/с, перекачивали раствор NaCl с концентрацией 3,5% (мас.) и водный раствор, насыщенный газообразным кислородом, который нагнетали под давлением 95 фунтов на квадратный дюйм (что приблизительно составляет $6,55 \cdot 10^5$ Па).

Спустя приблизительно 500 с в выпускной линии был обнаружен газообразный водород. Водород начинал образовываться при потенциале на паре анод-катод, составляющем приблизительно -1,6 В. Для ограничения образования водорода в электрохимической ячейке электрический ток может быть подан в аналогичных условиях в течение времени, составляющего менее 500 с.

Пример 3. Реверсивный источник импульсного тока с величиной тока ± 1 А (± 1000 А/м²)

Работу электрохимической ячейки проводили как указано в примере 2. К электродам был подключен реверсивный источник импульсного тока. При отрицательном импульсе на электроде, являющемся анодом, образуется гипохлорит и в качестве побочного продукта - кислород. Анодные реакции протекают следующим образом:



Ток величиной 1 А (1000 А/м²) пропускали в импульсном режиме с продолжительностью импульсов, составляющей 50 с. Напряжение на электродах электрохимической ячейки представлено на фиг. 10А. В течение 18000 с выделение водорода обнаружено не было. Эффективность электрогенерации гипохлорита составляла приблизительно 59%, и в резервуаре емкостью 17 л было обнаружено всего 160

частей на миллион гипохлорита натрия.

Как показано на фиг. 10В, пульсирующий ток позволяет электрохимической ячейке работать при постоянной абсолютной величине напряжения и позволяет сохранять в электрохимической ячейке стабильный потенциал в течение соответствующего периода времени. Пропускание электрического тока в пульсирующем волновом режиме позволяет электрохимической ячейке работать в течение длительных периодов времени и не приводит к падению напряжения и образованию газообразного водорода.

Пример 4. Реверсивный источник импульсного тока с величиной тока $\pm 1,3\text{A}$ ($\pm 1300\text{ A/m}^2$)

Работу электрохимической ячейки проводили, как указано в примере 3. Амплитуда пульсирующего тока составляла $\pm 1,3\text{A}$ ($\pm 1300\text{ A/m}^2$), как показано на фиг. 11А. В течение 13000 с водород обнаружен не был. Было обнаружено, что общее количество гипохлорита натрия в резервуаре емкостью 17 л составило 220 частей на миллион. Как показано на фиг. 11В, абсолютная величина напряжения между электродами или в электрохимической ячейке оставалась постоянной.

Пример 5. Реверсивный источник импульсного тока с величиной тока $\pm 1,75\text{A}$ ($\pm 1750\text{ A/m}^2$)

Работу электрохимической ячейки проводили, как указано в примере 3. Кислород нагнетали под давлением 100 фунтов на квадратный дюйм (что приблизительно составляет $6,9 \cdot 10^5\text{ Па}$). Пульсирующий ток пропускали с амплитудой $\pm 1,75\text{A}$ ($\pm 1750\text{ A/m}^2$) импульсами продолжительностью 50 с. Водород был обнаружен в выпускной линии в концентрации, составляющей приблизительно 10-15% от нижнего предела взрываемости (сокращенно НПВ, англ. lower explosive limit, сокращенно LEL).

По мере проведения эксперимента раствор насыщали кислородом. Концентрация водорода понизилась до 0% НПВ в момент времени приблизительно 1500 с. Напряжение стабилизировалось, как показано на фиг. 12. Пока в систему направляли под давлением кислород, концентрация водорода оставалась на уровне 0% НПВ.

В момент времени приблизительно 2200 с давление в системе было сброшено, и концентрация растворенного кислорода значительно понизилась. В этот момент напряжение увеличилось, указывая на начало образования водорода.

В систему вновь начинали подавать кислород. Концентрация водорода понизилась при достижении концентрации насыщения растворенного кислорода.

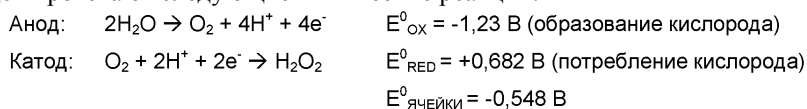
Таким образом, при величине (амплитуде) электрического тока, составляющей $\pm 1,75\text{A}$ ($\pm 1750\text{ A/m}^2$), образование водорода можно подавить, направляя в водный раствор NaCl , поступающий в электрохимическую ячейку, кислород до достижения насыщения, как указано в настоящей работе.

Пример 6. Образование пероксида водорода

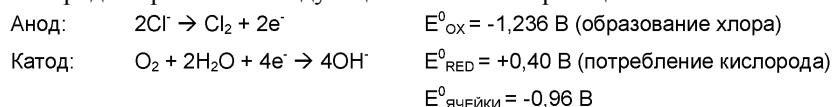
Реакция образования H_2O_2 (+0.682В) более энергетически выгодна, чем реакция образования H_2O (+0,4В). Сдвиг прикладываемого потенциала позволяет сдвинуть равновесие реакций, протекающих в электрохимических ячейках согласно изобретению, в сторону образования H_2O_2 .

Площадь электрода зависит от плотности пропускаемого тока. Для достижения эффективности реакции, составляющей 1,57 кА/ч на 1 кг (при 100% выходе по уравнению Фарадея), и скорости образования 1 кг/ч, площадь электрода должна составлять 0,71 m^2 ($1,57\text{кА}/(2,2\text{кА/м}^2)$).

В одном из неограничивающих примеров осуществления, представленном на фиг. 13А, через электрохимическую ячейку с высокой скоростью ($> 2\text{ м/с}$) пропускают воду и растворенный кислород. На каждом из электродов протекают следующие химические реакции:



В одном из неограничивающих примеров осуществления, представленном на фиг. 13В, через электрохимическую ячейку с высокой скоростью ($> 2\text{ м/с}$) пропускают морскую воду и растворенный кислород. На каждом из электродов протекают следующие химические реакции:



Для уменьшения количества газообразного водорода, образующегося в электрохимической ячейке, из воды и растворенного кислорода может быть образован пероксид водорода.

Пример 7. Погонное сопротивление

Сопротивление канала на единицу длины (погонное сопротивление) в электрохимических ячейках, имеющих каналы с различной площадью сечения, рассчитывали, пропуская различные водные растворы при стандартной температуре и стандартном давлении (1 атм., 20°C). Результаты представлены на диаграммах фиг. 16А и 16В. На фиг. 16А центральной серией точек представлена зависимость сопротивления от площади (Ом/мм^2) в случае обработки морской воды (содержание соли 3,7%). На фиг. 16В центральной серией точек представлена зависимость сопротивления от диаметра канала (Ом/мм) в случае обработки морской воды (содержание соли 3,7%). Выше зависимости, полученной в случае обработки морской воды, располагаются зависимости сопротивления (Ом) от площади канала (мм^2) или диаметра

канала (мм) водных растворов с меньшим содержанием соли (0,5-2,0%), чем у морской воды. Ниже зависимости, полученной в случае обработки морской воды, располагаются зависимости сопротивления (Ом) от площади канала (мм²) или диаметра канала (мм) водных растворов с большим содержанием соли (5,0-25%), чем у морской воды.

Как показано на диаграмме, погонное сопротивление повышается с повышением содержания соли и увеличением площади канала. Ячейки для электрохлорирования, рассмотренные в настоящей работе и предназначенные для обработки водных растворов с высоким содержанием соли, могут быть обеспечены каналами с увеличенной площадью, поскольку понижение сопротивления не будет ухудшать их функционирование. Таким образом, ячейки для электрохлорирования, включающие первую и вторую камеру, удаленно расположенные друг от друга, могут с успехом применяться для получения NaOCl из морской воды.

Аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, не ограничены деталями конструкций и расположением компонентов, рассмотренными в приведенном описании или представленными в графических материалах. Аспекты и примеры осуществления, рассмотренные в настоящей работе, могут быть применены на практике или воплощены различными способами. Кроме того, фразы и термины, используемые в настоящем описании, приведены для раскрытия изобретения и не имеют ограничивающего значения. Упоминание в настоящем описании обозначений "включающий", "имеющий", "содержащий" и их вариантов охватывает все перечисленные после этих обозначений элементы и их эквиваленты, а также дополнительные элементы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гипохлорита из хлорида натрия в электрохимической ячейке, который включает

введение в электрохимическую ячейку в участок между анодом и катодом электрохимической ячейки хлоридсодержащего водного раствора,

подачу окислителя в хлоридсодержащий водный раствор выше по потоку относительно электрохимической ячейки для ограничения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке, причем подача окислителя в водный раствор включает подачу одного или более из следующих веществ: газообразного кислорода, озона, воздуха, обогащенного кислородом воздуха и пероксида водорода;

генерацию между анодом и катодом электрического тока с напряжением, достаточным для образования гипохлорита из хлоридсодержащего водного раствора, находящегося в электрохимической ячейке;

мониторинг по меньшей мере одного параметра, выбранного из напряжения, концентрации водорода, растворенного в водном растворе, в котором в электрохимической ячейке образуется водород, и состояния водного раствора, которое связано с образованием газообразного водорода, причем параметр состояния водного раствора выбран из скорости подачи, концентрации растворенного кислорода, концентрации растворенного водорода, pH, окислительно-восстановительного потенциала и температуры водного раствора, введенного в электрохимическую ячейку; и

перемену полярности анода и катода, если по меньшей мере один из подвергаемых мониторингу параметров находится за пределами заданного диапазона.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий выбор задаваемого диапазона, достаточного для предотвращения образования газообразного водорода в электрохимической ячейке.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий регулирование величины электрического тока, создаваемого между анодом и катодом на основании величины по меньшей мере одного из следующих параметров: скорости подачи водного раствора, напряжения и концентрации водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт.

4. Способ по п.1, дополнительно включающий регулирование скорости подачи хлоридсодержащего водного раствора в электрохимическую ячейку на основании величины по меньшей мере одного или более из следующих параметров: скорости вытекания раствора, содержащего продукт, из электрохимической ячейки, концентрации гипохлорита в растворе, содержащем продукт, и концентрации хлорида в водном растворе.

5. Способ по п.1, включающий перемену полярности анода и катода, если величина напряжения находится за пределами диапазона, составляющего приблизительно от 0,5 до 4,0 В.

6. Электрохимическая система, включающая

электрохимическую ячейку, включающую корпус, в котором имеются впускное отверстие, выпускное отверстие, анод и катод;

источник хлорсодержащего водного раствора, имеющий выпускное отверстие, выполненное с возможностью гидравлического соединения с впускным отверстием электрохимической ячейки;

источник окислителя, выполненный с возможностью гидравлического соединения с источником водного раствора, расположенным выше по потоку относительно электрохимической ячейки, для подачи окислителя в хлоридсодержащий водный раствор выше по потоку относительно электрохимической ячейки, причем окислитель включает одно или более из следующих веществ: газообразного кислорода,

озона, воздуха, обогащенного кислородом воздуха и пероксида водорода;

первый датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения по меньшей мере одного из следующих параметров: напряжения и концентрации водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, образующемуся в электрохимической ячейке; и

контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения с первым датчиком и предназначенный для осуществления перемены полярности анода и катода, если по меньшей мере один из следующих параметров: напряжение и концентрация растворенного водорода превышают установленное пороговое значение, причем контроллер выполнен с возможностью регулирования скорости подачи окислителя в водный раствор в зависимости от величины по меньшей мере одного из следующих параметров: количества газообразного водорода, находящегося в электрохимической ячейке, концентрации водорода, растворенного в водном растворе, концентрации кислорода, растворенного в водном растворе, и концентрации кислорода, растворенного в содержащем продукт растворе, образующемуся в электрохимической ячейке.

7. Электрохимическая система по п.6, дополнительно включающая второй датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения параметра состояния хлорсодержащего водного раствора, выбранного из группы, состоящей из скорости подачи, концентрации растворенного кислорода, концентрации растворенного водорода, pH, окислительно-восстановительного потенциала и температуры водного раствора.

8. Электрохимическая система по п.7, дополнительно включающая контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения со вторым датчиком и предназначенный для осуществления перемены полярности анода и катода, если параметр состояния водного раствора находится за пределами заданного диапазона.

9. Электрохимическая система по п.7, дополнительно включающая контроллер, выполненный с возможностью электрического соединения со вторым датчиком и предназначенный для регулирования скорости подачи хлорсодержащего водного раствора в электрохимическую ячейку на основании данных о состоянии хлорсодержащего водного раствора.

10. Электрохимическая система по п.6, в которой контроллер выполнен с возможностью осуществления перемены полярности анода и катода, если концентрация водорода, растворенного в растворе, содержащем продукт, находится за пределами заданного диапазона, что приводит к накоплению на катоде водорода во время функционирования электрохимической ячейки.

11. Электрохимическая система по п.6, в которой контроллер выполнен с возможностью регулирования электрического тока, подаваемого на анод и катод, на основании величины по меньшей мере одного из следующих параметров: скорости подачи водного раствора, напряжения, концентрации кислорода, растворенного в водном растворе, и концентрации водорода, растворенного в водном растворе.

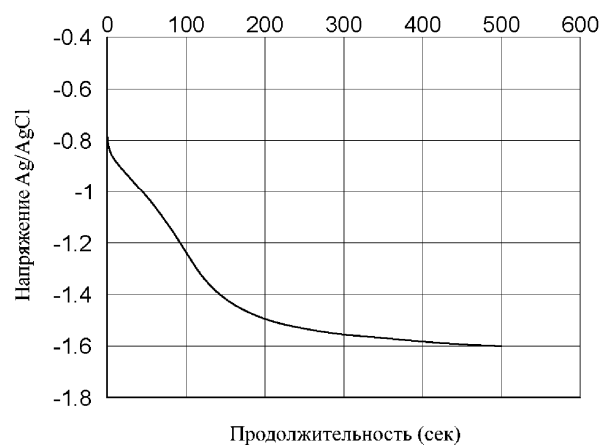
12. Электрохимическая система по п.6, в которой источник окислителя выполнен с возможностью и предназначен для подачи пероксида водорода в источник хлорсодержащего водного раствора.

13. Электрохимическая система по п.6, дополнительно включающая третий датчик, выполненный с возможностью и предназначенный для определения параметра состояния раствора, содержащего продукт, выбранного из группы, состоящей из скорости подачи, pH, окислительно-восстановительного потенциала, температуры и концентрации гипохлорита в растворе, содержащем продукт.

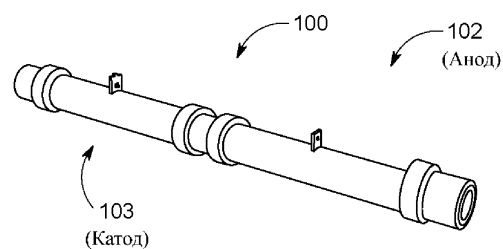
14. Электрохимическая система по п.13, в которой контроллер выполнен с возможностью электрического соединения с третьим датчиком и предназначен для регулирования скорости подачи водного раствора в электрохимическую ячейку на основании данных о состоянии раствора, содержащего продукт.

15. Электрохимическая система по п.6, в которой источник водного раствора включает по меньшей мере одно из следующих веществ: морскую воду, соленую воду и солевой раствор.

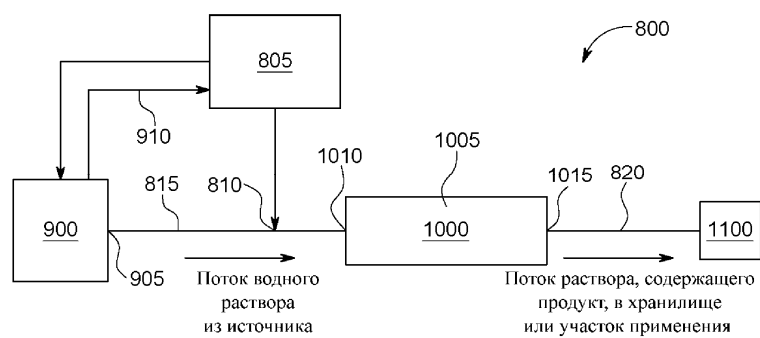
Изменение напряжения при пропускании тока
величиной 1,0 А (1000 А/м²)



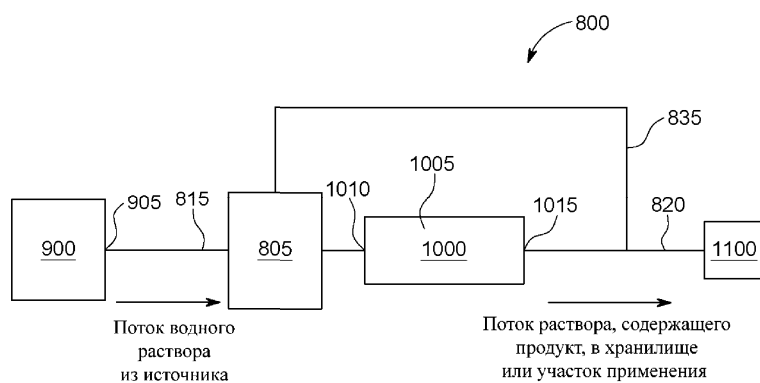
Фиг. 1



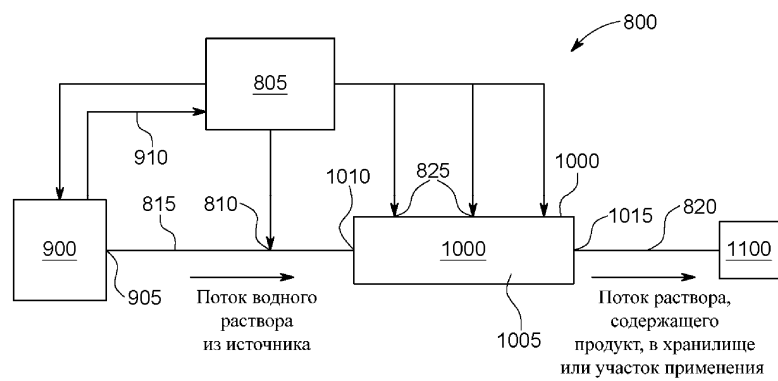
Фиг. 2



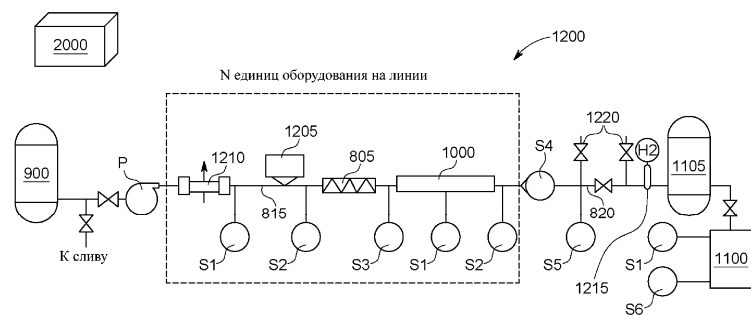
Фиг. 3



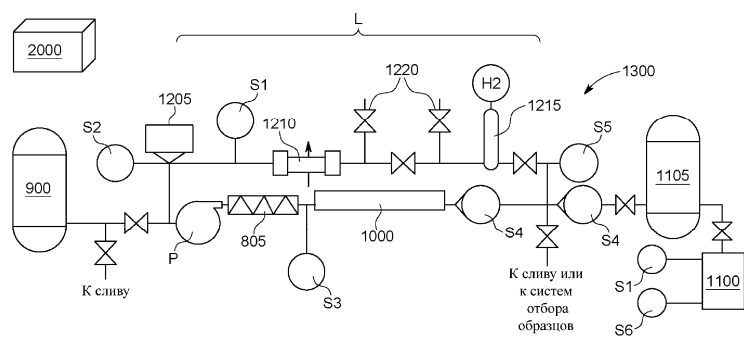
Фиг. 4



Фиг. 5

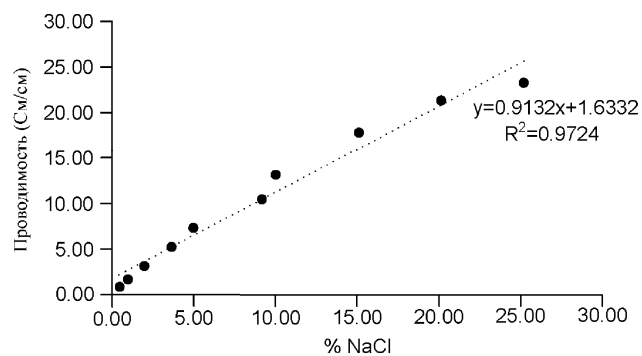


Фиг. 6

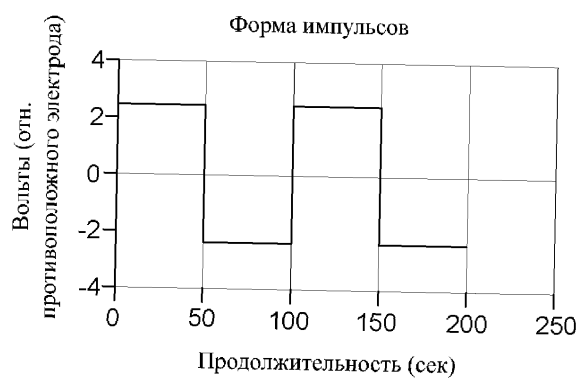
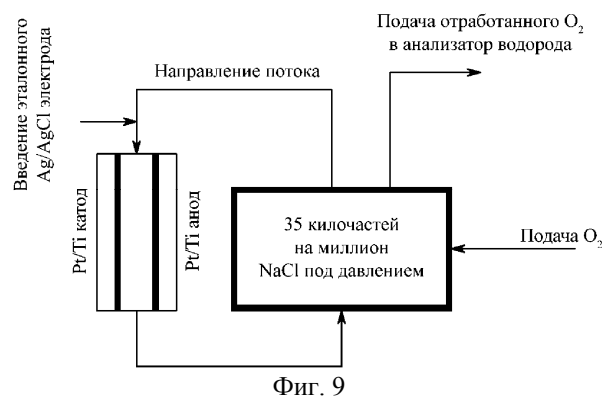


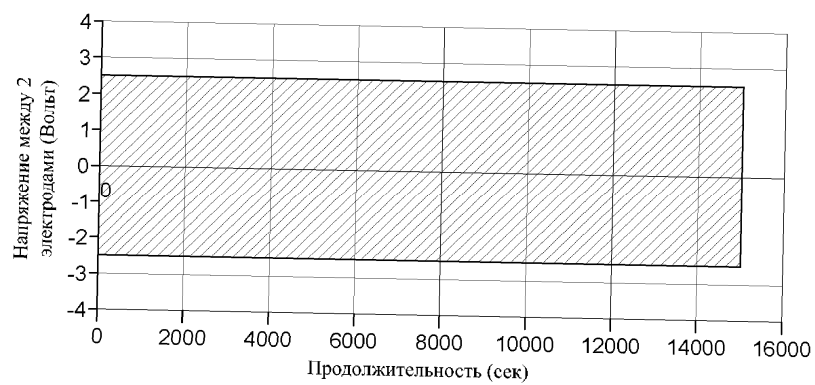
Фиг. 7

Зависимость проводимости солевого раствора
от процентного содержания соли (NaCl)

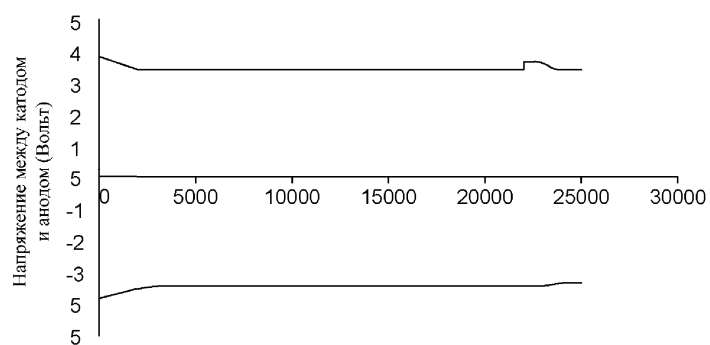


Фиг. 8

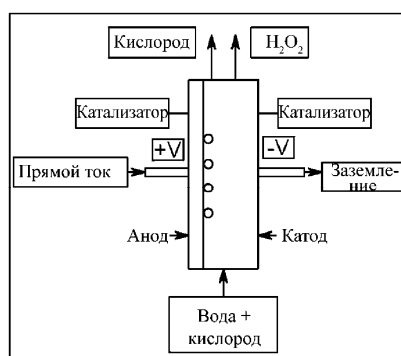




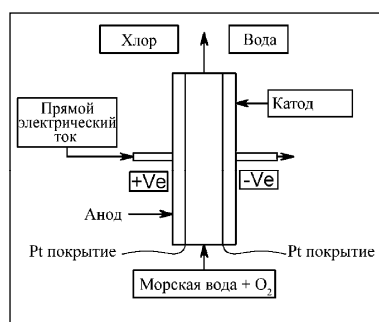
Фиг. 11В

Кривая V-t при 1750 А/м²

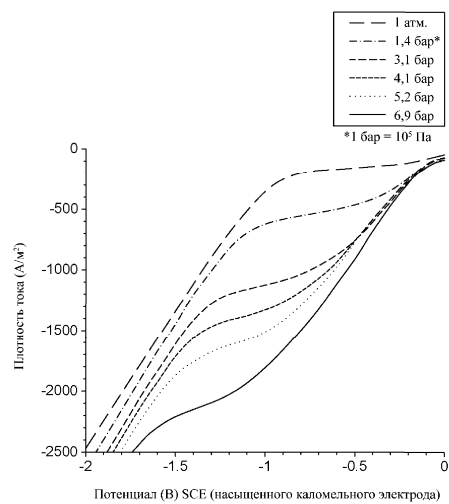
Фиг. 12



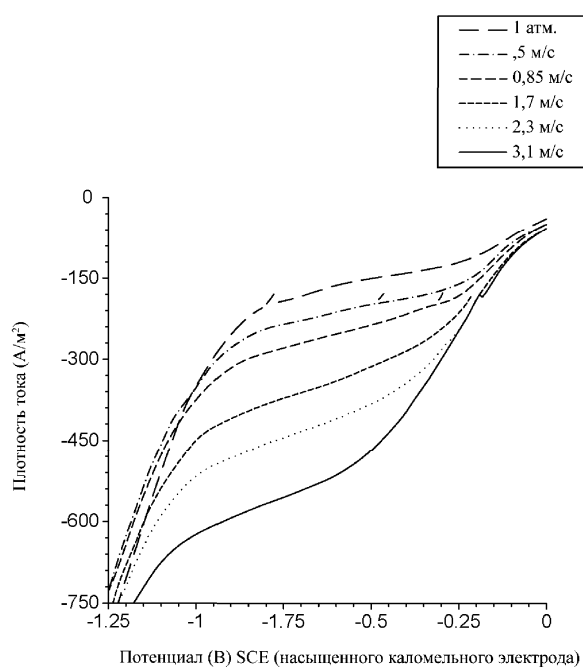
Фиг. 13А



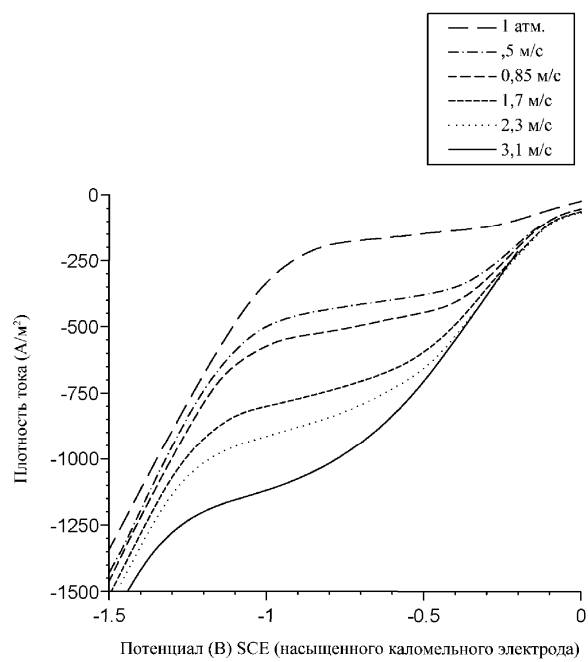
Фиг. 13В



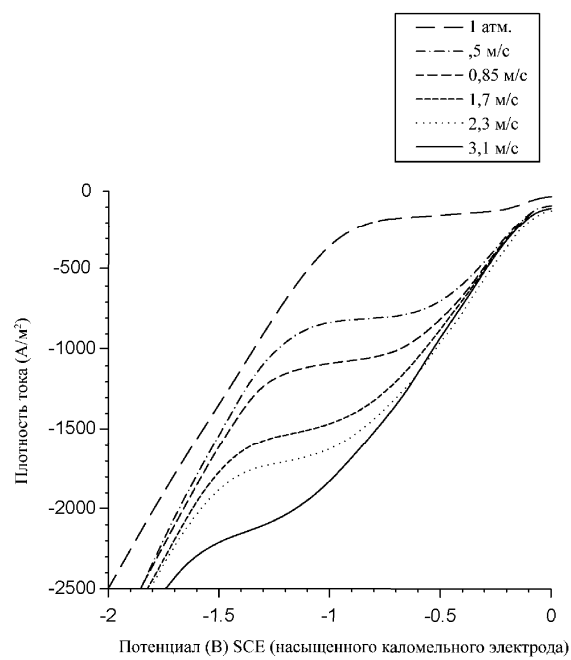
Фиг. 14А



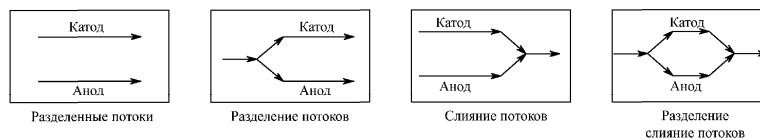
Фиг. 14В



Фиг. 14С



Фиг. 14D



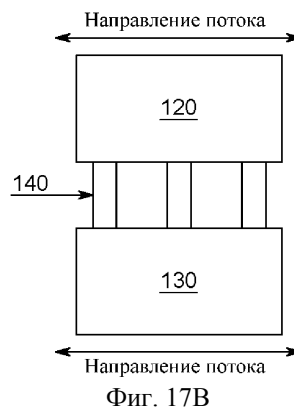
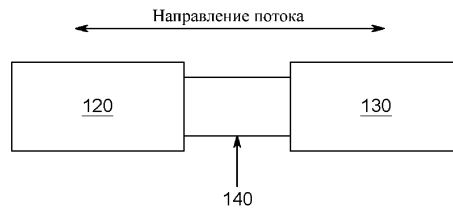
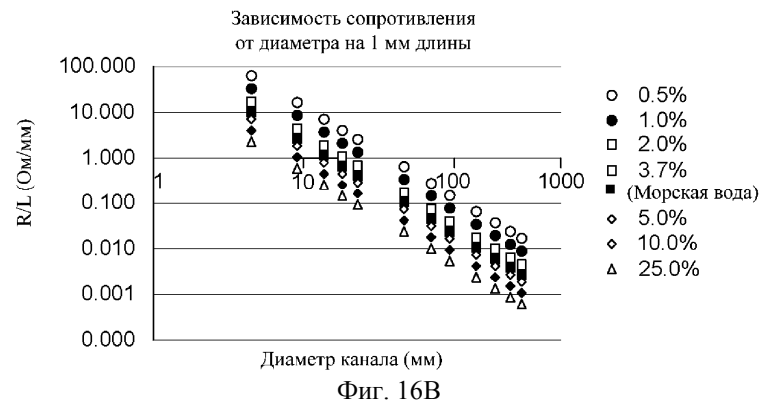
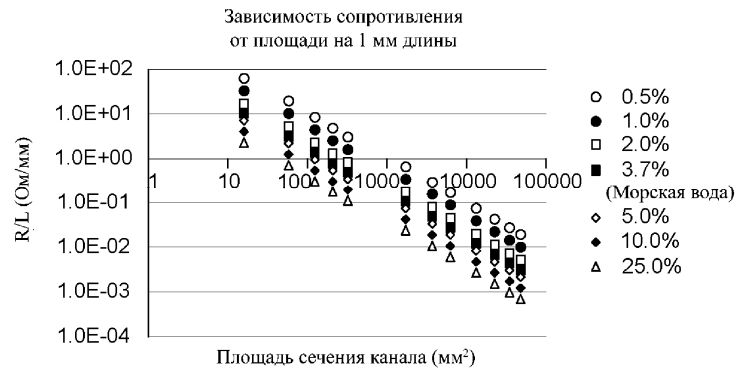
A

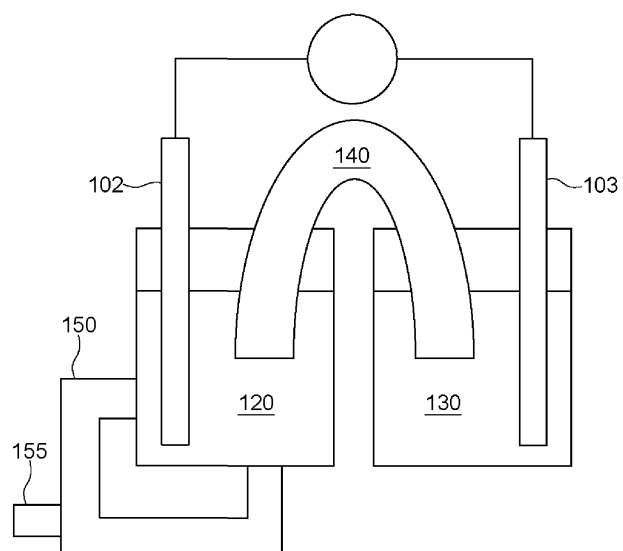
B

C

D

Фиг. 15





Фиг. 18

