



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 113995

(13) C2

(51) МПК

C02F 1/469 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2015 01515	(72) Винахідник(и):	Гош Сомнатх (IN), Раджанараяна Венкатарагхаван (IN), Рамануджапурам Анірудх Анандампілай (IN), Аленчері Тінто Джохнічан (IN)
(22) Дата подання заявки:	11.06.2013	(73) Власник(и):	ЮНІЛЕВЕР Н.В., Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam, The Netherlands (NL)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.04.2017	(74) Представник:	Слободянюк Алла Василівна, реєстр. №25
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	12177445.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	UA a201008621, 25.08.2010 US 6413409 B1, 02.07.2002 WO 2011138663 A1, 10.11.2011 OREN ET AL: "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)", DESALINATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 228, no. 1-3, 15.08.2008, p. 10-29 DERMENTZIS K ET AL: "Continuous capacitive deionization—electrodialysis reversal through electrostatic shielding for desalination and deionization of water", ELECTROCHIMIA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol.53, no. 24, 15.10.2008, p. 7123-7130
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.07.2012		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.06.2015, Бюл.№ 11		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.04.2017, Бюл.№ 7		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2013/062008, 11.06.2013		

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЄМНІСНОЇ ДЕІОНІЗАЦІЇ

(57) Реферат:

Наведений спосіб деіонізації води з використанням ємнісної деіонізації включає повторення серії циклів, під час яких вода проходить щонайменше через одну пару протилежно заряджених електродів, і кожний цикл включає: (i) стадію заряджання; (ii) першу стадію замикання на коротко; (iii) стадію розряджання, яка передбачає зміну прикладеного на електроди заряду; і (iv) другу стадію замикання на коротко; причому полярність заряду, прикладеного на кожний електрод кожної пари протилежно заряджених електродів на стадії заряджання в даній серії повторюваних циклів, змінюється на стадії заряджання наступної відразу за цією серією повторюваних циклів, при цьому кожна така серія включає від 10 до 20 циклів.

UA 113995 C2

Галузь техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід стосується способу опріснення води за допомогою ємнісної деіонізації.

Рівень техніки

Для очищення води існують різні технології. Вони включають ультрафіолетові (UV) фільтри, застосування хімічних засобів очищення типу солей гіпохлориту й мембранні методи фільтрації. Однак ці методи не забезпечують деіонізації. Для деіонізації застосовують такі методи, як дистиляція, зворотний осмос, ємнісна деіонізація й іонообмінні смоли.

Деіонізація застосовується, коли вода містить багато розчинених твердих речовин, що найчастіше вказують як показник TDS (загальний вміст розчинених твердих речовин). Водочисники, які деіонізують воду, звичайно мають заданий рівень зниження TDS, а це значить, що якщо зниження TDS буде нижче заданого рівня, то воду споживати не дозволяється. Для цього комерційні водочисники містять вбудовані датчики, подібні до вимірювачів електропровідності, для постійного відстежування рівня TDS на виході. Заданий рівень звичайно встановлюють, виходячи зі значення TDS води, що надходить, а також із бажаного смаку питної води.

У випадку ємнісної деіонізації вода проходить через одну або кілька пар протилежно заряджених електродів і в міру її проходження іони, які у ній містяться, притягаються до електродів і при цьому адсорбуються на їхній поверхні, тим самим знижуючи TDS у воді, що надходить. Адсорбція є поверхневим явищем, яке обмежується доступною площею поверхні електродів.

Для посилення адсорбції звичайно використовується ряд заходів, які включають, одне за іншим: замикання на коротко електродів, зміну полярності й одну або кілька додаткових стадій замикання на коротко.

Замикання на коротко призводить до вирівнювання або нейтралізації зарядів, які накопичилися на електродах під час адсорбції, що сприяє виходу адсорбованих іонів в об'єм необробленої води. Зміна полярності призводить до істотного відштовхування іонів від електродів і викликає пересування іонів в об'єм рідини, при цьому електроди зазнають регенерації для подальшої роботи. Наступні операції замикання на коротко забезпечують десорбцію іонів, що залишилися, з поверхні електродів, при цьому вони стають готовими до подальшої експлуатації.

Комерційні водочисники, які працюють за принципом ємнісної деіонізації, звичайно містять пакет електродів, які циклічно заряджаються й розряджаються.

Однак характеристики електродів звичайно погіршуються із часом. У міру того, як на електродах відкладаються іони, стає важко підтримувати заданий рівень зниження TDS. Отже, відкладання іонів впливає на тривалість експлуатації електродів. Споживачі, при цьому, віддають перевагу електродам з більшою тривалістю експлуатації.

В WO 00/14304 A1 (ANDELMAN Marc et al.) розкрито застосування позитивних потенціалів і циклічне замикання на коротко, яке перемежується зі оберненням потенціалу через кілька циклів.

В WO 01/13389 A1 (ANDELMAN Marc) викладені переваги використання позитивного й негативного потенціалу в межах того самого циклу для чищення електродів. Цикл складається з однієї операції заряджання й однієї операції розряджання, а полярність електродів змінюється через певне число циклів.

Обмеження процесу, описаного в наведених заявках, полягає в тому, що, незважаючи на зміну полярності через певне число циклів, строк експлуатації усе ще залишається коротким, що призводить до необхідності частого втручання.

В US 6413409B1 (Biosource INC, 2002) розкрита обробка/очищення рідини при пропущенні її через конденсатор. Цей спосіб також включає ряд операцій, а в одному з таких способів наведений ряд з 4 повторюваних операцій. Ці операції включають заряджання, замикання на коротко або розряджання, з'єднання у зворотному порядку, а потім знову замикання на коротко. Цьому ряду операцій не надається ніякого особливого значення в плані несподіваного технічного ефекту.

Сутність винаходу

Представлений спосіб деіонізації води з використанням ємнісної деіонізації включає повторення серії циклів, під час яких вода проходить щонайменше через одну пару протилежно заряджених електродів, і кожний цикл включає:

- (i) стадію заряджання;
- (ii) першу стадію замикання на коротко;
- (iii) стадію розряджання, яка полягає в зміні заряду, який подається на електроди; і
- (iv) другу стадію замикання на коротко;

причому полярність, яка подається на кожний електрод у кожній парі протилежно заряджених електродів на стадії заряджання зазначеної серії повторюваних циклів обертається на стадії заряджання наступної серії повторюваних циклів, яка слідує відразу за цим, при цьому кожний така серія включає від 10 до 20 циклів.

5 Далі даний винахід буде викладений докладно.

Докладний опис винаходу

10 Ємнісна деіонізація є новою технологією деіонізації мінералізованої води зі значенням TDS від 500 до 3000 ppm. Принцип роботи полягає в електросорбції або електроадсорбції, під час яких іони, які містяться у воді, адсорбуються на електродах під впливом прикладеного електричного поля. Типовий цикл ємнісної деіонізації включає дві стадії: стадію очищення й стадію регенерації.

На стадії очищення через електроди подаються позитивні й негативні заряди, а протиіони, які перебувають у воді притягаються до електродів із протилежними зарядами. Цей ефект викликає зменшення кількості іонів у воді.

15 На стадії регенерації заряд на електродах змінюється (або електроди замикають на коротко). На цій стадії іони зазнають десорбції з електродів і переходять у протічну воду внаслідок електростатичного відштовхування. На цій стадії у воді збільшується кількість іонів. Така вода звичайно не годиться для вживання, тому комерційне обладнання містять вбудовані механізми для скидання або видалення цієї води.

20 Технічні характеристики будь-якої системи ємнісної деіонізації можна виміряти за двома параметрами.

Перший параметр – оптимальність видалення всіх розчинених твердих речовин. Другий параметр називається "віддача", яка визначається як співвідношення між очищеною водою й загальним надходженням води. Кращим є таке обладнання або спосіб, при якому віддача є як можна більшою, що означає, що очищується більше води.

25 Тепер цього вдалося добитися способом, у якому заряд, який подавався на кожний електрод у кожній парі протилежно заряджених електродів на стадії заряджання з даної серії повторюваних циклів, змінюється на стадії заряджання наступної за цим серії повторюваних циклів, при цьому кожна така серія включає від 10 до 20 циклів, а кожний цикл включає 4 стадії.

30 Цикл

Запропонований спосіб очищення води включає серію повторюваних циклів, у яких вода, що надходить, проходить щонайменше через одну пару протилежно заряджених електродів, і кожний цикл включає:

- (i) стадію заряджання;
- 35 (ii) першу стадію замикання на коротко;
- (iii) стадію розряджання, яка супроводжується зміною зарядів на електродах; і
- (iv) другу стадію замикання на коротко.

Для порівняння: у відомому способі кожний цикл полягає лише із двох стадій – стадії заряджання й стадії розряджання.

40 При зміні полярності до здійснення 10 циклів процес стає неефективним. Це пояснюється тим, що після зміни полярності системі потрібно кілька циклів (які називаються некорисними циклами) для стабілізації й досягнення максимальної ефективності. Тому, якщо зміна полярності проводиться часто, то зростає кількість некорисних циклів, що зробить процес неефективним. Зміна прикладених зарядів після 20 циклів не буде давати потрібного ефекту, тому що електроди на той час адсорбують значну кількість іонів.

45 На стадії заряджання іони, які перебувають у воді, що надходить, адсорбуються на поверхні електродів. У кращому способі тривалість стадії заряджання становить від 1 до 25 хвилин, краще від 6 до 18 хвилин, ще краще від 12 до 18 хвилин. Тривалість для кожної стадії залежить від типу електродів, матеріалу, з якого вони виготовлені, їх розмірів, прикладеної напруги й значення TDS у воді, яка підлягає обробці.

50 Перша стадія замикання на коротко сприяє вирівнюванню або нейтралізації зарядів, які перебувають на електродах, для того, щоб іони могли перейти в загальний об'єм води. У кращому способі тривалість першої стадії замикання на коротко становить від 2 до 60 секунд, краще від 8 до 15 секунд і найкраще від 10 до 15 секунд.

55 Автори даного винаходу встановили, що навіть після першої стадії замикання на коротко деякі іони можуть продовжувати перебувати на електроді, серед інших причин, через відсутність конкретної рушійної сили для десорбції. Це можна подолати за допомогою стадії розряджання, яка полягає в короточасній зміні прикладених зарядів на електродах, що сприяє вивільненню іонів, які утримуються залишковим зарядом електродів. Такі іони при цьому легко вивільняються під дією електричних сил відштовхування.

60

Ця стадія також сприяє регенерації електродів для подальшої роботи. У кращому способі тривалість стадії розрядження становить від 5 до 20 секунд, краще від 8 до 15 секунд і найкраще від 8 до 15 секунд.

Друга стадія замикаання на коротко сприяє подальшій нейтралізації залишкових зарядів. У кращому способі тривалість другої стадії замикаання на коротко становить від 4 до 20 хвилин, краще від 12 до 18 хвилин. Ця стадія ще більше виштовхує іони від електродів у загальний об'єм води.

Електроди

При ємнісній деіонізації електроди використовуються як середовище для електросорбції іонів для зниження загального вмісту розчинених твердих речовин у воді. При високих значеннях TDS вода набуває неприємного смаку.

Як викладено вище, вода проходить щонайменше через одну пару протилежно заряджених електродів. Відомі різні типи електродів. Можна вибрати будь-які конкретні електроди, які відповідають наявним вимогам.

Електроди можуть виготовлятися з матеріалів різного типу. Найбільш популярним і кращим матеріалом є активоване вугілля, бажано отримане з бітумінозного вугілля, шкарлупи кокосів, деревини або нафтового пеку. Бажано площа поверхні активованого вугілля становить більше 500 м²/г, краще більше 1000 м²/г. Бажано коефіцієнт однорідності розмірів активованого вугілля становить менше 2, краще менше 1,5. Бажано чотирихлористовуглецеве число активованого вугілля становить більше 50 %, краще більше 60 %. Йодне число активованого вугілля бажано становить більше 800, краще більше ніж 1000. Бажано розмір часток активованого вугілля становить від 75 до 300 мкм, краще від 100 до 250 мкм.

Замість або поряд з активованим вугіллям також можна використовувати модифіковані форми активованого вугілля, у тому числі вуглецеву тканину, вуглецеву повсть, вуглецевий аерогель і модифікований металом вуглець.

Для скріплення електрода, напр. часток вуглецю, при формуванні електрода використовуються зв'язувальні речовини, зазвичай органічні. Кращими є термопластичні зв'язувальні речовини. Ще більш бажаними є зв'язувальні речовини з показником плинності в розплаві (MFR) менше 5 г за 10 хвилин. Ще краще, значення MFR становить менше 2 г за 10 хвилин і оптимально менше 1 г за 10 хвилин. Показник плинності в розплаві (MFR) звичайно вимірюють за допомогою тесту ASTM D 1238 (ISO 1133). Бажано об'ємна щільність зв'язувальної речовини становить до 0,6 г/см³, краще до 0,5 г/см³ і ще краще до 0,25 г/см³.

Приклади придатних зв'язувальних речовин включають ультрависокомолекулярний поліетилен, поліпропілен та їх комбінації з молекулярною масою від 106 до 109 г/моль. Зв'язувальні речовини цього класу є комерційно доступними під товарними марками Hostalen® фірми Ticona GmbH, GUR®, Sunfine® (фірми Asahi, Японія) і Hixex® (фірми Mitsubishi). Інші придатні зв'язувальні речовини включають LDPE, доступний під назвою Lupolen® (фірми Basel Polyolefins) і LLDPE від фірми Qunos (Australia). Бажано термопластичні зв'язувальні речовини не фібрильовані.

Бажано розмір часток термопластичних зв'язувальних речовин становить від 20 до 60 мкм, краще від 40 до 60 мкм. Бажано термопластична зв'язувальна речовина становить від 8 до 30 %, краще від 10 до 30 %, ще краще від 12 до 28 % від маси електрода.

Для виготовлення електродів використовуються електропровідні матеріали, особливо й бажано електропровідні форми вугільної сажі. Така сажа є формою елементарного вуглецю. Для того, щоб вибрати придатний різновид сажі для електродів, потрібно враховувати загальну площу поверхні, площу поверхні мезопор, структуру й окисленість поверхні.

Бажано загальна площа поверхні електропровідної вугільної сажі становить більше 500 м²/г. Також бажано площа поверхні мезопор електропровідної вугільної сажі становить більше 100 м²/г, оптимально від 100 до 1000 м²/г. Структура електропровідної вугільної сажі характеризується відповідним показником оліємісткості (Oil Absorption Number, OAN). У комерційно доступній сажі OAN становить від 45 до 400 см³ на 100 г. Бажано показник оліємісткості (OAN) електропровідної вугільної сажі становить від 100 до 400 см³ на 100 г, найкраще від 250 до 400 см³ на 100 г.

Кращі марки електропровідної вугільної сажі включають Timcal® Graphite 5 Carbon (марки: Ensaco® 250G, Ensaco® 350) або фірми Cabot Corporation (марки: Regal, Black Pearl 2000, Vulcan), або фірми Evonovik (марка: Printex® XE-2) або фірми Akzo Nobel (Ketjen Black).

Краща композиція електрода включає активоване вугілля, термопластичну зв'язувальну речовину й електропровідну вугільну сажу, яка бажано запресована на графітову пластину шляхом термічної обробки. Докладний опис електродів наведений в WO 2009/077276 A1 (Unilever). Краще співвідношення активованого вугілля до зазначеного сполучного становить від

1:1 до 20:1, а співвідношення активованого вугілля до зазначеної електропровідної вугільної сажі становить від 1:1 до 10:1.

Електроди для застосування звичайно підрізають до необхідного розміру. Такий розмір залежить від розміру відповідної комірки для ємнісної деіонізації, у якій зібрані електроди. Звичайно електроди збирають попарно, наприклад 11 пар, наприклад 13 пар аж до, бажано, 25 пар. При більше ніж 25 парах гідравлічний опір стає занадто високим, що призводить до значного падіння тиску. А друга причина полягає в тому, що виникає деяка затримка між циклом заряджання й виходом води із комірки, тому що довжина шляху виявляється занадто великою. У кращому способі вода проходить через 8-25 пар електродів. Звичайно із загального числа електродів значна їх кількість представлена двосторонніми електродами, а найчастіше при використанні "n" пар електродів кількість двосторонніх пар становить "n-1", у підсумку залишається одна пара однобічних електродів, які, у зібраному стані або в стопці, розташовуються по одному як кінцеві електроди.

Є особливо бажаним, щоб із усіх пар електродів більшу частину становили двосторонні й відповідно меншу частину – однобічні.

Хоча в даному способі електроди бажано розташовуються паралельно, вони, проте, можуть розташовуватися й послідовно.

Бажано товщина кожного двостороннього електрода становить від 1 до 6 мм, бажано від 2 до 5 мм і краще від 3 до 4 мм. Бажано товщина кожного однобічного електрода становить від 1 до 3 мм.

Для запобігання прямому контакту між електродами використовується неелектропровідний матеріал типу нейлонової тканини. Особливо бажано, щоб проміжок між двома сусідніми електродами становив 1 мм або менше.

Комірка для ємнісної деіонізації

Електроди збирають так, щоб отримати комірку. Запропонований спосіб здійснюється з використанням комірки для ємнісної деіонізації. Звичайно в такій комірці пари електродів приєднані до відповідного позитивного або негативного потенціалу. Комірка для ємнісної деіонізації розміщена в корпусі, у який передбачена подача води й відведення її із комірки. Корпус також забезпечує підключення й контакти ззовні до електродів у комірці.

Подача води, яка надходить у комірку

Для подачі води в комірку можна використовувати будь-які відомі засоби. Звичайно вода надходить через резервуар або ж з підключеного джерела води з насосом. У комірку для ємнісної деіонізації підводиться вода, яка зберігається в резервуарі, або ж комірка для ємнісної деіонізації приєднується безпосередньо до джерела води типу водогінного крана.

Вода подається насосом з резервуара або підключеного джерела в комірку для ємнісної деіонізації. Відомі насоси подають воду зі швидкістю подачі від 1 до 1500 мл/хв., краще від 10 до 300 мл/хв. Найчастіше швидкість подачі становить від 55 мл/хв. до 110 мл/хв. Бажано приймаються відповідні заходи для попередньої фільтрації води, яка подається для видалення органічних та інших часток.

Джерело струму

Для практичного застосування запропонованого способу потрібне джерело живлення (струму). Струм може подаватися будь-яким чином. Однак бажано струм подається із програмованого блоку живлення постійного струму (DC) для подачі постійного струму (DC) і виконання запрограмованих за часом операцій типу замикання на коротко, заряджання й розряджання.

Бажано робоча напруга на електродах на стадії заряджання становить від 0,1 до 10 V, краще від 0,8 до 8 V і ще краще від 1,0 до 6 V. На стадії розряджання, коли заряди на електродах змінюються, нехай і на короткий час, краща напруга становить від -0,1 до -10 V, краще від -0,8 до -8 V і ще краще від -1,0 до -6 V.

Вимірювання TDS

Для вимірювання концентрації солей у воді використовуються кондуктометри, при цьому значення TDS розраховується за допомогою відповідної комп'ютерної програми. Бажано використовують два такі кондуктометри. Перший кондуктометр, розташований перед коміркою для ємнісної деіонізації, вимірює концентрацію солей у воді на вході. Другий кондуктометр, розташований після комірки, вимірює концентрацію солей у воді на виході. Цей другий кондуктометр приєднано до електронного процесора. Електронний процесор одержує електричні сигнали з кондуктометра й перетворює електричні сигнали з кондуктометра в TDS. Бажано електропровідність вимірюється через регулярні проміжки, наприклад через 1 секунду, що може контролюватися електронним процесором. Якщо вода на виході має значення TDS вище певного рівня, то вона зазвичай вважається непридатною для споживання.

Як засіб контролю води на виході в комірках для ємнісної деіонізації зазвичай використовується електромагнітний (соленоїдний) клапан.

Соленоїдний клапан

Соленоїдний клапан є електромеханічно керованим клапаном. Клапан контролюється електричним струмом через соленоїд. У випадку дволінійного клапана потік підключається або перекривається, а у випадку трилінійного клапана вихідний потік перемикається між двома випускними каналами. Соленоїдні клапани є найпоширенішими керуючими елементами при подачі рідин. Їхнім головним завданням є перекриття, пропускання, дозування або розподіл рідин. Соленоїди забезпечують швидке й безпечне перемикання, високу надійність, тривалий строк експлуатації, високу сумісність із використовуваними матеріалами, низьку робочу потужність і компактну конструкцію.

Бажано застосовуються такі 3-лінійні клапани, у яких один канал служить для впускання води, а два інших – для випускання. Бажано соленоїдний клапан приєднується до кондуктометра з релейним перемикачем. Коли TDS перевищує задану величину, пропускання води звичайно перекривається, і вода виходить із випускного каналу, який з'єднується прямо із впускним каналом. Коли ж TDS зменшується нижче заданої точки, то включається релейний перемикач і на соленоїдний клапан подається струм, який перемикає потік на інший канал.

Електронний процесор контролює відкривання певного каналу соленоїдного клапана, виходячи з вимірюваного рівня TDS на вході й виході й заздалегідь установлених значень для TDS. Бажано значення TDS води перед деіонізацією становить 700-800 ppm, але величина TDS може змінюватися залежно від джерела води. Бажано значення TDS після деіонізації зменшується щонайменше до 30 % від вихідного рівня, наприклад зменшується з 100 ppm до 30 ppm. TDS залежить від іонів у воді. Ці іони видаляються електродами. Строк експлуатації кожного електрода обмежений.

Якщо ступінь видалення TDS падає нижче 30 %, тобто видаляється до 30 %, то продовження процесу й подальша експлуатація електродів без втручання не будуть мати сенсу. Іншими словами, якщо TDS на вході становить 100 ppm, а на виході – більше 70 ppm, то електроди потребують обслуговування.

Бажано задана величина, яка визначає верхню межу TDS, становить 500 ppm. Ще краще вона становить 300 ppm. Сильне зниження TDS до повного видалення розчинених солей є небажаним. Позбавлена розчинених речовин вода звичайно несмачна. Тому точка нижньої межі становить 150 ppm. Це значить, що вода на виході буде мати TDS як мінімум в 150 ppm.

Заходи для подальшого поліпшення строку експлуатації електродів

Звичайно відзначається, що строк експлуатації електродів для ємнісної деіонізації зменшується в міру того, як на електродах відкладаються солі. Це знижує ефективність способу. Це може, до того ж, викликати технічні проблеми типу забруднення електродів. Звичайно для відновлення електродів їх обробляють/промивають хімікатами.

Автори винаходу встановили, що повернення (recycling) деякої кількості очищеної води з меншим вмістом TDS назад у комірку для ємнісної деіонізації поліпшує строк експлуатації електродів. Тому відповідно до кращого аспекту способу в комірку для ємнісної деіонізації повертають деяку частину очищеної води. Очищену воду можна повертати будь-яким придатним способом, але бажано за допомогою процесу зворотної подачі й дозування. Бажано цей процес програмується електронно. Не обмежуючи себе якою-небудь теорією, автори винаходу вважають, що повернення очищеної води сприяє розчиненню забруднюючих відкладень внаслідок утворення високого градієнта концентрацій між поверхнею електродів і загальним об'ємом розчину.

За допомогою цієї операції можна практично подвоїти строк експлуатації електродів.

Також, якщо це необхідно, особливо коли електроди повністю забруднені, технічні характеристики електродів можна відновити шляхом промивання забруднених електродів кислотою, бажано однією кислотою, бажано мінеральною кислотою. Це можна зробити, наприклад, шляхом розбирання електродів і промивання або ж шляхом пропускання за допомогою проточної системи. Кращим є 1 % розчин оцтової або соляної кислоти. Також бажано слід від'єднати блок живлення від електродів на цей час. Кислий розчин бажано пропускають через комірку приблизно 30 хвилин зі швидкістю подачі 110 мл/хв. Також бажано слід промити електроди у 5 л води для розчинення всіх солей, які перетворилися, а потім водою зі значенням TDS близько 800 ppm, щоб довести її знову до нейтрального значення pH.

Далі даний винахід буде викладений докладно за допомогою наступних необмежуваних прикладів.

ПРИКЛАДИ

Приклад 1. Одержання кращих вугільних електродів

Кращі вугільні електроди одержували методом мокрого змішування з наступним термічним відпалюванням. Змішували порошок активоване вугілля із площею поверхні BET в $885 \text{ м}^2/\text{г}$ і електропровідністю приблизно в $0,1 \text{ См/см}$, поліетиленову зв'язувальну речовину високої щільності й електропровідну вугільну сажу із площею поверхні BET в $770 \text{ м}^2/\text{г}$ і електропровідністю приблизно в $0,05 \text{ См/см}$ у співвідношенні 70:20:10, одержуючи кашку. Для одержання двосторонніх електродів кашку наносили на обидві сторони графітової пластини товщиною $0,3 \text{ мм}$ і діаметром 15 см . Для одержання однобічних електродів використовували тільки одну сторону графітової пластини. Пластину піддавали тиску в 25 кг/см^2 у формі, а форму поміщали в піч при 200°C на 2 години, потім охолоджували до кімнатної температури, після чого електроди виймали.

Кожний двосторонній електрод мав товщину в $3,2 \text{ мм}$, а кожний однобічний електрод – $1,7 \text{ мм}$. Площа поверхні BET у кожного електрода становила $757 \text{ м}^2/\text{г}$, а електропровідність – приблизно $0,15 \text{ См/см}$.

Дванадцять таких електродів з'єднували паралельно один до одного (стопкою), при цьому графітова сторона виходила назовні на самому кінці. Між кожними двома електродами поміщали прокладку з нейлонової тканини товщиною 100 мкм , яка перешкоджає короткому замиканню електричного ланцюга, але дозволяє воді проходити між електродами.

Стопку електродів обрізали до квадратної форми розміром $10,6 \text{ мм} \times 10,6 \text{ мм}$ із трикутною графітовою частиною розміром $15 \text{ мм} \times 15 \text{ мм} \times 20 \text{ мм}$, яка виходить назовні. Для з'єднання електродів, що чергуються, використовували трикутні графітові роз'єми товщиною 5 мм і розміром $15 \text{ мм} \times 15 \text{ мм} \times 20 \text{ мм}$, які з'єднували із джерелом струму через сполучну шину. Експеримент проводився на дослідній установці для ємнісної деіонізації, конструкція якої описана нижче.

Дослідна установка для ємнісної деіонізації

Була зібрана дослідна установка для ємнісної деіонізації, яка містить комірку CDI, яка у свою чергу містить описану стопку електродів, блок живлення, перистальтичний насос, кондуктометр, реєстратор даних і самописець (бажано комп'ютер). Дослідна установка включає комірку CDI. Зовнішні розміри дослідної комірки – $138 \text{ мм} \times 138 \text{ мм}$, а внутрішні – $114 \text{ мм} \times 114 \text{ мм}$. Одна комірка містить 11 пар електродів. В дослідній комірці по черговому розміщені електроди з'єднані графітовими роз'ємами, а потім притиснуті кришкою так, щоб проміжок між електродами становив менше 1 мм . Це зроблено для високої електропровідності.

У середині комірки для ємнісної деіонізації розділення потоку влаштовано так, щоб загальний об'єм води, який надходить у комірку, розділявся рівномірно між усіма електродами.

Вода надходить у комірку знизу й виходить із неї зверху в конфігурації in-out. Вода нагнітається в комірку перистальтичним насосом, живлення якого відбувається з резервуара. Комірка приєднана до блоку живлення в 780 Ват , а зібрані дані вводяться в комп'ютер. Електропровідність води на вході й виході вимірюється стандартними кондуктометрами, і ці дані також вводяться в комп'ютер.

Через електроди пропускали воду з високим значенням TDS ($\text{TDS}=800 \text{ ppm}$) зі швидкістю подачі в 110 мл/хв . На електроди подавали потенціал в $4,4 \text{ В}$ (стадія i) і $-4,4 \text{ В}$ (стадія iii). Задану величину зниження TDS установлювали на зниження щонайменше на 30% .

Тривалість

- Стадія заряджання – 16 хвилин
- Стадія першого замикання на коротко – 10 секунд
- Стадія розряджання – 10 секунд
- Стадія другого замикання на коротко – 8 хвилин

Таблиця 1

Без зміни після 20 циклів		Зі зміною після 20 циклів	
Подача води (л)	Зниження TDS (%)	Подача води (л)	Зниження TDS (%)
35	47	52	50
91	41	105	46
150	37	159	42
204	32	213	39
258	31	270	38
366	22	329	38
377	19	378	36
		427	35
		550	30

Наведені в табл. 1 дані показують, що без зміни полярності можна було очистити тільки 258 л води при збереженні заданого стандарту зниження TDS (щонайменше на 30 %). З іншого боку, із застосуванням запропонованого способу можна було очистити майже вдвічі більше води. Іншими словами, отримані результати означають, що зміна полярності прикладеного на електроди заряду на стадії заряджання веде до значного підвищення строку експлуатації електродів.

Приклад 2

Повторювали процес із Прикладу 1 зі зменшенням швидкості подачі води до 55 мл/хв. Дані представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Без зміни після 20 циклів		Зі зміною після 20 циклів	
Подача води (л)	Зниження TDS (%)	Подача води (л)	Зниження TDS (%)
6,5	70	4,2	67
18	64	11	68
39	59	43	64
65	54	75	62
91	49	103	57
130	42	130	57

Наведені в табл. 1 дані показують, що здійснення способу (циклів) без зміни полярності заряду на електродах приводить до погіршення показників.

Приклад 3. Вплив повернення очищеної води

Експеримент проводився з використанням конструкцію, яка містить стопку з 11 пар електродів. Швидкість подачі води становила 110 мл/хв. із подачею напруги в 4,4 В, а значення TDS у води на вході становило 800 ppm. Через електроди повторно пропускали (повертали) 5 л очищеної води. Ця очищена вода використовувалася для промивання електродів шляхом пропускання води через комірку з такою ж швидкістю в 110 мл/хв., після чого воду видаляли. Цю операцію продовжували доти, поки не був витрачений увесь об'єм в 5 л води. При цьому блок живлення був від'єднаний.

Результати представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Об'єм води, що пропускається (л)	Контрольний дослід: зниження TDS (%)	Рецикл води: зниження TDS (%)
51	49	48
105	46	50
159	42	48
213	39	50
270	38	46
329	38	45
378	36	44
426	35	43
550	30	41
1100	—	30

З порівняння наведених у табл. 3 даних добре видно, що повернення (рецикл) очищеної води через електроди майже подвоює строк експлуатації електродів. Електроди дають воду з максимальним значенням TDS в 30 ppm аж до 1100 л у порівнянні з 550 л у контрольному досліді.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб деіонізації води з використанням ємнісної деіонізації, який включає повторення серії циклів, під час яких вода проходить щонайменше через одну пару протилежно заряджених електродів, і кожний цикл включає:

- (i) стадію заряджання;
 - (ii) першу стадію замикаання на коротко;
 - (iii) стадію розряджання, яка передбачає зміну прикладеного на електроди заряду; і
 - (iv) другу стадію замикаання на коротко;
- 5 причому полярність заряду, прикладеного на кожний електрод у кожній парі протилежно заряджених електродів на стадії заряджання в даній серії повторюваних циклів, змінюють на стадії заряджання в наступній відразу за нею серії повторюваних циклів, при цьому кожна така серія включає від 10 до 20 циклів.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тривалість стадії заряджання становить від 1 до 25 хвилин.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що тривалість першої стадії замикаання на коротко становить від 2 до 60 секунд.
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що тривалість стадії розряджання в кожному циклі становить від 5 до 20 секунд.
- 15 5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що тривалість другої стадії замикаання на коротко становить від 4 до 20 хвилин.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вода проходить через 8-25 пар електродів.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що зазначені електроди з'єднуються паралельно.
- 20 8. Спосіб за п. 6 або 7, який **відрізняється** тим, що із зазначених пар електродів більшу частину становлять двосторонні електроди й меншу частину - однобічні електроди.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що електроди включають активоване вугілля, зв'язувальну речовину й електропровідну вугільну сажу.
- 25 10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що співвідношення активованого вугілля і зазначеної зв'язувальної речовини становить від 1:1 до 20:1, а співвідношення активованого вугілля і зазначеної електропровідної вугільної сажі становить від 1:1 до 10:1.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів 8-10, який **відрізняється** тим, що кожний двосторонній електрод має товщину від 1 до 6 мм.
- 30 12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що частину очищеної води повертають на рецикл у комірку для ємнісної деіонізації.
13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що зазначену воду повертають на рецикл за допомогою процесу зворотної подачі й дозування.
- 35 14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що зазначений процес запрограмований електронно.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601