

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 115**

51 Int. Cl.:

C25B 11/12 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.09.2007 PCT/IB2007/002561**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2008 WO08029258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2007 E 07804883 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2064368**

54 Título: **Electrodo de diamante sólido**

30 Prioridad:

05.09.2006 GB 0617430

16.02.2007 GB 0703083

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.10.2017

73 Titular/es:

ELEMENT SIX TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
Global Innovation Centre, Fermi Avenue, Harwell
Oxford
Didcot, Oxfordshire OX11 0QR, GB

72 Inventor/es:

WILMAN, JONATHAN JAMES;
BRAY, PATRICK SIMON y
MOLLART, TIMOTHY PETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 638 115 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo de diamante sólido

La presente invención se refiere a un reactor que comprende un electrodo bipolar de diamante sólido para su uso en un procedimiento de tratamiento de aguas residuales.

- 5 Las aguas residuales contienen una serie de contaminantes que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, por ejemplo, cianuros y fenoles. La oxidación electroquímica de aguas residuales es un procedimiento bien conocido para reducir la cantidad de contaminantes presentes.

Se prefieren los procesos electroquímicos en comparación con el uso de potentes oxidantes químicos sobre la base de que son más seguros y más respetuosos con el medio ambiente.

- 10 Se sabe que el tamaño de la superficie de reacción electroquímica en un reactor es clave para la velocidad de reacción electroquímica que se produce. Por lo tanto, cuanto mayor sea la superficie disponible, mayor será la velocidad de oxidación electroquímica. Con esto en mente, las disposiciones de electrodos bipolares son de particular interés. Se crea un electrodo bipolar colocando un tercer electrodo entre un cátodo y un ánodo. Al aplicar un potencial entre el ánodo y el cátodo, el electrodo bipolar funciona tanto un ánodo y como un cátodo, aumentando
15 ampliamente la superficie disponible del ánodo y del cátodo mientras que todavía requiere solamente dos conexiones eléctricas.

- Los electrodos de diamante, en particular, los electrodos de diamante dopados con boro son útiles en aplicaciones electroquímicas debido a una serie de propiedades, que son significativamente diferentes de las propiedades de
20 otros materiales de electrodo tales como carbono vítreo o platino. Estas propiedades incluyen la alta dureza, la alta conductividad térmica y la inercia química asociada con el diamante y la amplia ventana de potencial electroquímico del diamante conductor.

- Se ha descrito el uso de electrodos de diamante sólido y electrodos revestidos de diamante en sistemas electroquímicos. Por ejemplo, los documentos EP 0 659 691 y US 5.399.247 describen electrodos de diamante sólido y electrodos revestidos de diamante usados como el ánodo en un procedimiento de tratamiento de un soluto
25 en una solución líquida. En general, se prefieren electrodos recubiertos de diamante porque son más baratos de hacer, siendo el coste absoluto de un electrodo de diamante sólido significativamente mayor que el de un electrodo revestido con diamante. Existen una serie de otras ventajas para los electrodos recubiertos de diamante enseñados por la técnica anterior, incluyendo la resistencia mejorada proporcionada al electrodo por el sustrato, por ejemplo, cuando es un metal.

- 30 El uso de electrodos bipolares revestidos de diamante en una celda electroquímica ha sido descrito en los documentos EP 1 031 645 A1 y US 6.306.270.

- En el contexto de los procesos electroquímicos, existe una necesidad continua de electrodos con una vida útil operativa aumentada. Los electrodos recubiertos con diamante padecen el problema de orificios pasantes que permiten que el líquido que se está tratando penetre en el recubrimiento y ataque electroquímicamente la interfaz
35 entre el recubrimiento de diamante y el sustrato, lo que da lugar a delaminación. Este es un problema que puede reducirse aumentando el espesor del revestimiento de diamante. Sin embargo, aumentar el espesor del revestimiento de diamante se entiende generalmente que no es deseable, ya que aumenta significativamente el tiempo de producción y los costes de material. El problema de cortos tiempos de vida operativos de los electrodos es uno que se exacerba cuando los electrodos son accionados a altas densidades de corriente.

- 40 Los electrodos de diamante sólido tienen tiempos de vida más largos, sin embargo, una desventaja de tales electrodos es lograr la conductividad requerida en comparación con un electrodo revestido de diamante donde el sustrato que está recubierto con el diamante proporciona la conductividad y, por lo tanto, la conductividad de la capa de diamante es menos de una preocupación. Generalmente, para conseguir la conductividad requerida, se requiere un dopaje pesado de diamante. Sin embargo, se ha hallado que las regiones fuertemente dopadas en los electrodos
45 de diamante tienden a erosionarse más rápidamente mediante ataque químico por disolventes orgánicos que las regiones ligeramente dopadas.

- Para superar este problema, el documento WO2006/013430 describe que la erosión de un electrodo de diamante sólido puede reducirse recubriendo la(s) superficie(s) de trabajo del electrodo con una capa delgada de diamante ligeramente dopado (es decir, una capa de pasivación). Esto tiene el efecto de reducir la erosión en la(s)
50 superficie(s) de trabajo, mientras se mantiene la conductividad requerida en la mayor parte de la capa de diamante. Sin embargo, añade una etapa de revestimiento adicional al proceso de producción o una etapa adicional durante la deposición, en la que tiene que ajustarse la concentración de boro.

- El documento WO 2006/061192 describe un procedimiento y un dispositivo para tratar aguas residuales que contienen pesticidas. En el procedimiento descrito, las aguas residuales a tratar se hacen pasar a través de una
55 célula electroquímica que comprende un electrodo de diamante dopado con boro.

El documento US 2004/003176 describe la desinfección electrolítica del agua potable usando una célula electroquímica que comprende un ánodo situado entre dos electrodos de difusión de gas. El ánodo puede ser un electrodo de diamante dopado con boro.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un reactor que maximice la superficie de reacción electroquímica disponible y que obtenga una larga vida útil operativa sin requerir etapas de producción adicionales.

La presente invención proporciona un reactor que comprende un ánodo, un cátodo y al menos un electrodo bipolar que tiene una primera y una segunda superficies principales de trabajo situadas entre los mismos, en el que el al menos un electrodo bipolar consiste esencialmente en diamante y el diamante comprende un dopante tal que el
10 diamante es conductor y tiene una resistividad eléctrica de 1 MΩcm o menos, y en el que la concentración media del dopante en una región de al menos una de las principales superficies de trabajo a una profundidad de 50 nm es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

De esta manera, la célula electroquímica tiene electrodo(s) de diamante sólido en una disposición bipolar. Esto da como resultado un aumento en el tiempo de vida operativo del al menos un electrodo bipolar, evitando al mismo tiempo la necesidad de etapas de producción adicionales.

15 Ventajosamente, diamante sólido puede utilizarse como un electrodo bipolar sin necesidad de alterar la concentración de dopante presente en las superficies principales de trabajo que estarán en contacto con el entorno electroquímico para formar una capa de pasivación. Se observan sorprendentemente largos tiempos de vida operativos, incluso a altas densidades de corriente

20 El término "electrodo bipolar" tal como se utiliza a continuación se refiere a un electrodo que, cuando se coloca entre un ánodo y un cátodo a través del cual se aplica un potencial, se comportará como un ánodo y un cátodo. Así, un electrodo bipolar tiene necesariamente dos superficies principales de trabajo en contacto con el electrolito. Además, un electrodo bipolar no requiere una conexión eléctrica separada, aunque pueden proporcionarse uno o más para fines de monitorización, por ejemplo.

25 El electrodo de la presente invención se puede usar como el electrodo bipolar en el reactor de esta invención. Todas las características del electrodo de la invención descrito en la presente memoria también pueden estar presentes en el electrodo bipolar del reactor de esta invención. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término electrodo debe entenderse que se refiere a las características del electrodo bipolar del reactor de esta invención.

30 El término "diamante" incluye, pero no se limita a diamante que se ha hecho mediante un proceso de deposición química en fase vapor (CVD), preferiblemente un proceso CVD por plasma de microondas, un diamante hecho mediante un proceso de alta temperatura a alta presión y un tipo natural de diamante IIb. El diamante puede ser policristalino o diamante de un solo cristal. Preferiblemente, el diamante es diamante policristalino, preferiblemente hecho por CVD.

35 El término "que consiste esencialmente en" tal como se usa en la presente memoria requiere que el comportamiento funcional del electrodo sea proporcionado por el diamante y los dopantes dentro del mismo y, en particular, que no hay otro material identificable tal como un sustrato, proporcionando una función útil para el electrodo. Este término no pretende excluir la posibilidad de que se puedan añadir otros componentes o características al electrodo, por ejemplo, se pueden añadir una o más conexiones eléctricas usando metalización, soldadura fuerte u otros medios de unión.

40 Una ventaja de la invención es que se evita la necesidad de una capa de pasivación en la superficie del electrodo bipolar. Se conocen capas de pasivación en las que la superficie de trabajo del electrodo está ligeramente dopada en comparación con la masa en bruto. En contraste, una característica de la presente invención es que la concentración media del dopante en una región de una superficie de trabajo principal a una profundidad de 50 nm es al menos aproximadamente 8×10^{19} átomos/cm³. De esta manera, la región del diamante en la por lo menos una superficie de trabajo principal está dopada de manera suficientemente alta para que el diamante en esta región sea
45 conductor. La concentración media de dopante en una región de ambas superficies principales de trabajo a una profundidad de 50 nm es al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

La concentración media de dopante en una región de una superficie de trabajo principal a una profundidad de aproximadamente 50 nm se puede determinar usando cualquier técnica usada convencionalmente en la técnica.

50 Preferiblemente, la región de la superficie de trabajo principal en la que se determina la concentración media es a través de sustancialmente de la totalidad de la(s) superficie(s) de trabajo principal(es).

Un ejemplo de una técnica adecuada es el perfilado de profundidad de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). SIMS es una técnica muy sensible que se puede utilizar para realizar el análisis elemental de capas delgadas, típicamente en el intervalo de unos pocos nm a unos pocos μm. En esta técnica, la superficie es pulverizada por un haz de iones primarios y la porción de material pulverizado que sale de la superficie como iones
55 es analizada por espectrometría de masas. Comparando la tasa de recuento de una especie en particular con una concentración estándar y determinando la profundidad del orificio de pulverización catódica, se puede generar un

perfil de profundidad respecto a la concentración. Se puede tomar un conjunto de valores en un área determinada y luego hacer un promedio.

La concentración media del dopante se puede determinar sobre toda la superficie. En términos prácticos, sin embargo, es más usual tomar un conjunto de valores en un área determinada y luego promediarlos.

- 5 La concentración media del dopante se puede medir en un cuadrado de área de aproximadamente 0,01 mm², 0,05 mm², 0,10 mm², 0,20 mm², 0,25 mm², 0,5 mm², 1 mm² sobre una superficie de trabajo a una profundidad de aproximadamente 50 nm desde la superficie de trabajo principal.

10 La presente invención no está limitada por referencia a la técnica utilizada para determinar el valor medio. Por ejemplo, una técnica que puede emplearse es una "técnica de matriz de 17 puntos". Esta técnica implica tomar una medida por SIMS en 17 puntos diferentes en el área definida en la superficie del electrodo bipolar. Los valores se registran generalmente a partir de la oblea de diamante conductor en bruto "según crece". La técnica de matriz de 17 puntos es particularmente apropiada para su uso donde la oblea de diamante ha sido producida por una técnica de plasma de microondas, ya que dicha oblea de diamante tendrá típicamente una forma circular.

15 Haciendo referencia a todas las mediciones utilizadas para caracterizar el material del electrodo de la presente invención, el experto entenderá que cuando la medición se describe como realizada en un "punto", tal como en la técnica de matriz de 17 puntos, en realidad se hace sobre un área. El punto al que se hace referencia es un punto dentro del área y generalmente es el centro del área sobre la cual se toma la medida. Como apreciará el experto en la técnica, las dimensiones del área sobre la que se realiza la medición dependen de la técnica en cuestión. Por ejemplo, las mediciones de resistividad, usando la técnica de sonda de cuatro puntas descrita más adelante, se hacen generalmente sobre un área de aproximadamente 6 mm x 1 mm (que son las dimensiones de la sonda). Por 20 el contrario, las mediciones SIMS se realizan sobre un área que es típicamente menor de aproximadamente 0,5 mm x 0,5 mm.

25 En la técnica de matriz de 17 puntos, los 17 puntos están dispuestos con un punto en el centro, ocho puntos distribuidos uniformemente alrededor de un perímetro situado a una distancia que es aproximadamente el 45 % de la distancia desde el borde de la oblea al centro, y ocho puntos uniformemente distribuidos alrededor de un perímetro situado a una distancia de aproximadamente el 90 % de la distancia desde el centro hasta el borde. A continuación, se promedian las mediciones obtenidas. Si bien se han tomado 17 puntos en el presente caso, se puede prever que se pueda obtener un promedio sobre un número menor o mayor de puntos utilizando la misma técnica.

30 Como se ha indicado anteriormente, la concentración media del dopante en una región de al menos una de las superficies principales de trabajo, a una profundidad de 50 nm, es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

Preferiblemente, la concentración media del dopante en una región de al menos una de las superficies principales de trabajo, a una profundidad de 60 nm, es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

35 Preferiblemente, la concentración media del dopante en una región de al menos una de las superficies principales de trabajo, a una profundidad de 70 nm, es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

Preferiblemente, la concentración media del dopante en una región de al menos una de las superficies principales de trabajo, a una profundidad de 80 nm, es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

Preferiblemente, la concentración media del dopante en una región de al menos una de las superficies principales de trabajo, a una profundidad de 100 nm, es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.

40 Una propiedad física adicional usada comúnmente para describir un electrodo es su resistividad. Los valores de resistividad eléctrica como se definen aquí son los valores determinados a temperatura ambiente o aproximadamente a 20 °C. La resistividad de un electrodo se puede calcular midiendo la resistencia superficial y convirtiendo el valor obtenido a una medida de resistividad en masa.

45 Por ejemplo, se puede usar una técnica de sonda de cuatro puntos para medir la resistencia superficial de un electrodo. Como es bien conocido en la técnica, una sonda de cuatro puntos consiste en cuatro electrodos, típicamente cargados por resorte, dispuestos a lo largo de una línea recta. Los cuatro electrodos se colocan en contacto eléctrico con la superficie bajo análisis. Se hace circular una corriente I entre los dos electrodos más externos. La corriente normalmente es fija. Entonces se mide la tensión entre los dos electrodos más internos. La tensión medida y la corriente fija permiten la determinación de la resistencia superficial usando la ley de Ohm, 50 específicamente:

$$R=V/I$$

donde V es la diferencia de tensión entre los dos puntos de medición e I es la corriente forzada que fluye entre los dos puntos de medición.

La resistencia como se determinó anteriormente se determina a temperatura ambiente o aproximadamente 20 °C.

Un ejemplo de un aparato adecuado para determinar esta medición es una sonda de cuatro puntas cilíndrica de mano de Jandel en combinación con un medidor adecuado, tal como un medidor de precisión de mili/microhmios TTI BS407.

- 5 La resistencia superficial medida puede usarse para calcular la resistividad eléctrica del electrodo bipolar usando la relación:

$$\rho = R\pi t / \ln 2$$

donde t es el espesor del electrodo bipolar en cm y R es la resistencia determinada como se ha definido anteriormente en Ω y la resistividad ρ está en Ωcm .

- 10 En general, los valores de resistividad no se corrigen para que la separación de los puntos de medición sea similar al espesor del electrodo bipolar, ni tampoco por el hecho de que algunas de las mediciones se están haciendo cerca del borde de la muestra en la que la teoría asume un plano semi infinito.

- 15 Como se usa aquí y se describe anteriormente, el término "conductor" significa que tiene una resistividad eléctrica a temperatura ambiente o aproximadamente a 20 °C de aproximadamente 1 M Ωcm o menos, preferiblemente alrededor de 1 x 10⁵ Ωcm o menos, preferiblemente alrededor de 1 x 10⁴ Ωcm o menos, preferiblemente alrededor de 1 x 10³ Ωcm o menos, preferiblemente alrededor de 1 x 10² Ωcm o menos, preferiblemente 10 Ωcm o menos, preferiblemente 1 Ωcm o menos.

- 20 Preferiblemente, el electrodo de la presente invención tiene una resistividad eléctrica en el intervalo de aproximadamente 0,005 Ωcm a aproximadamente 10 Ωcm , preferiblemente de aproximadamente 0,005 Ωcm a aproximadamente 5 Ωcm , preferiblemente de aproximadamente 0,005 Ωcm a aproximadamente 0,5 Ωcm , preferiblemente de aproximadamente 0,01 Ωcm a aproximadamente 0,5 Ωcm , preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,02 Ωcm a aproximadamente 0,4 Ωcm , preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,03 Ωcm a aproximadamente 0,3 Ωcm , preferiblemente aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,2 Ωcm , preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,05 Ωcm a aproximadamente 0,1 Ωcm .

- 25 Un procedimiento que puede usarse para determinar un valor promedio para un número de mediciones a través de la superficie es "técnica de matriz de 17 puntos" como se ha descrito anteriormente. Esta técnica es una de las muchas que pueden usarse para determinar la resistividad media del electrodo de diamante.

- 30 El diamante comprende uno o más elementos dopantes para que sea conductor. El elemento dopante puede seleccionarse de, por ejemplo, litio, berilio, nitrógeno, fósforo, azufre, cloro, arsénico, selenio o boro. Según la invención, el elemento dopante es boro. El boro tiene una baja energía de activación y, por lo tanto, proporciona una alta conductividad a temperatura ambiente. El dopado puede conseguirse por implantación, pero se consigue preferiblemente mediante la incorporación del elemento dopante durante la síntesis de la capa de diamante, por ejemplo, durante la síntesis del diamante por CVD de plasma de microondas. Un ejemplo de un procedimiento de dopado adecuado en el que el diamante es diamante policristalino es como se describe en el documento EP 0 822 269. Un ejemplo de un procedimiento de dopado adecuado en el que el diamante es diamante de un solo cristal se describe, por ejemplo, en el documento WO 03/052174.

- 35 Cuando el elemento dopante es boro, puede incorporarse en el diamante durante el crecimiento a partir de fuentes sólidas, líquidas o gaseosas. Se prefiere el uso de fuentes gaseosas, ya que son más fáciles de controlar. Las fuentes gaseosas de boro incluyen hidruros de boro tales como BH₃ y B₂H₆ y haluros de boro tales como BF₃ y BCl₃.
40 Preferiblemente, la fuente de boro es B₂H₆ y el B₂H₆ se suministra en un gas portador tal como H₂ a una concentración de entre 1 ppm y 1000 ppm.

- 45 La concentración media de dopantes es preferiblemente al menos aproximadamente 8 x 10¹⁹ átomos/cm³, preferiblemente al menos aproximadamente 1,0 x 10²⁰ átomos/cm³, preferiblemente al menos aproximadamente 1,2 x 10²⁰ átomos/cm³, preferiblemente al menos aproximadamente 1,4 x 10²⁰ átomos/cm³, preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 x 10²⁰ átomos/cm³. La concentración media de dopantes es preferiblemente menor que aproximadamente 3 x 10²¹ átomos/cm³, preferiblemente menos de aproximadamente 2,0 x 10²¹ átomos/cm³, preferiblemente menos de aproximadamente 4,0 x 10²⁰ átomos/cm³, preferiblemente menos de aproximadamente 6,0 x 10²⁰ átomos/cm³.

- 50 Preferentemente, el dopante se dispersa uniformemente en todo el electrodo. La absorción de impurezas o elemento dopante en un cristal en crecimiento tal como diamante CVD puede ser sensible a una serie de factores. En particular, la absorción de dopante puede verse afectada por la presencia de otros defectos, tales como dislocaciones u otras impurezas. Además, la cara cristalográfica en la que tiene lugar el crecimiento también puede afectar la absorción de dopante. Las caras cristalográficas comunes en el diamante CVD son las caras {100}, {110}, {111} y {113}. La captación relativa de impurezas en los sectores de crecimiento formados por estas diferentes caras es muy diferente, y también puede variar con las condiciones de crecimiento. Por ejemplo, el sector de crecimiento

{111} normalmente ocupa entre 10 y 30 veces más boro que el sector de crecimiento {100}. Como consecuencia de la absorción diferencial de boro entre los diferentes sectores de crecimiento, cualquier diamante CVD que incluya los sectores de crecimiento {111} y {100}, como el diamante policristalino CVD típico, muestra enormes variaciones locales en la concentración de boro. Por esta razón, generalmente se especifica un área o volumen mínimo de muestra para medir la uniformidad, siendo estas áreas o volúmenes lo suficientemente grandes como para promediar las variaciones de concentración debidas a la naturaleza policristalina del diamante, pero suficientemente pequeñas para determinar la variación deletérea a una escala mayor, por ejemplo, debido al pobre control de las condiciones de síntesis.

En este contexto, el término "uniforme" pretende referirse a la dispersión de dopante cuando se ve sobre todo el volumen del electrodo bipolar y permite la posibilidad de que puedan existir variaciones locales en algunos sectores de crecimiento. Más específicamente, se prefiere que la uniformidad sea tal que la concentración de átomos dopantes, medida, por ejemplo, por SIMS en cualquier volumen de 1 mm³, preferiblemente 0,2 mm³, preferiblemente 0,03 mm³, no varíe desde la concentración de átomos de dopante en cualquier otro 1 mm³, preferiblemente 0,2 mm³, preferiblemente 0,03 mm³ en más de aproximadamente el 50 %, preferiblemente el 30 %, preferiblemente el 20 %, preferiblemente el 10 %.

Preferentemente, la uniformidad de dopado a través del espesor del electrodo es tal que para una serie de al menos 5 mediciones tomadas a intervalos regularmente separados a lo largo de una línea perpendicular a una superficie de trabajo principal del electrodo, la concentración máxima de dopante medida es menos de aproximadamente el 150 %, más preferiblemente menos de aproximadamente el 130 % del valor medio y la concentración mínima de dopante es más de aproximadamente el 50 %, preferiblemente más de aproximadamente el 70 % del valor medio. Preferiblemente, el punto de medición final está situado a una distancia de la superficie de trabajo principal que es la misma que la separación entre puntos de medición adyacentes.

Una ventaja de la presente invención es que el diamante se puede usar como el electrodo en su forma crecida sin necesidad de procesamiento adicional. Preferiblemente, una superficie de trabajo principal puede ser la cara de nucleación crecida. Preferiblemente, una superficie de trabajo principal puede ser la cara de crecimiento crecida. Esto es ventajoso porque asegura que el flujo de fluido a través de la superficie del electrodo es turbulento, minimizando o previniendo así cualquier formación de una capa de estancamiento.

La primera superficie de trabajo principal puede ser la cara de nucleación crecida, mientras que la segunda superficie de trabajo principal puede ser la cara de crecimiento crecida.

La cara de crecimiento crecida del electrodo tiene preferiblemente una rugosidad superficial, R_a de aproximadamente 5 μm o más, preferiblemente de aproximadamente 10 μm o más, preferiblemente de aproximadamente 20 μm o más, preferiblemente de aproximadamente 30 μm o más.

El tamaño de grano medio en la superficie de crecimiento es generalmente mayor que el tamaño de grano medio en la superficie de nucleación. El tamaño medio de grano en la superficie de nucleación, donde el promedio es el tamaño de grano modal, es preferiblemente menor de 5 μm, preferiblemente menor de 3 μm, preferiblemente menor de 1 μm.

El tamaño de grano medio en la superficie de crecimiento, donde el promedio es el tamaño de grano modal, es preferiblemente mayor que t/40 μm, donde t es el espesor medio de la capa en μm, preferiblemente mayor que t/30 μm, preferentemente mayor que t/20 μm.

Alternativamente, la cara de crecimiento crecida y/o la cara de nucleación crecida pueden ser procesadas para proporcionar el electrodo bipolar. Por ejemplo, puede ser ventajoso retirar el material de nucleación de la cara de nucleación hasta una profundidad dada o puede ser ventajoso procesar la cara de crecimiento para proporcionar una superficie sustancialmente plana que modifique los sectores de crecimiento u orientación cristalográfica de las superficies expuestas de granos individuales presentados en la superficie. Adicionalmente, puede ser ventajoso recortar los bordes de la oblea crecida antes de su uso como un electrodo mediante un proceso de láser u otro proceso usado convencionalmente en la técnica. Un procedimiento particular de procesar este tipo de diamante conductor es usar mecanizado por electrodoscarga.

El electrodo de la presente invención puede ser de cualquier tamaño o forma según sea apropiado para la aplicación final del reactor. Por ejemplo, el electrodo puede ser cuadrado, rectangular, circular, cuboide o esférico. Preferiblemente, el electrodo es plano. En aplicaciones donde se mantiene una diferencia de presión a través del electrodo, puede ser beneficioso un electrodo curvado en tres dimensiones, por ejemplo, en forma de un segmento esférico, preferiblemente con un radio de curvatura grande. El electrodo puede tener una dimensión más larga de al menos aproximadamente 10 mm, preferiblemente al menos aproximadamente 30 mm, preferiblemente al menos aproximadamente 45 mm, preferiblemente al menos aproximadamente 60 mm, preferiblemente al menos aproximadamente 95 mm, preferiblemente al menos aproximadamente 120 mm. Preferiblemente, la dimensión más larga del electrodo bipolar es inferior a aproximadamente 300 mm, preferiblemente inferior a 200 mm, preferiblemente inferior a 170 mm, preferiblemente inferior a 150 mm.

Preferiblemente, el electrodo tiene una resistencia absoluta (tensión de fractura) medida para la cara de crecimiento, mayor que aproximadamente 300 MPa, preferiblemente mayor que aproximadamente 400 MPa, preferiblemente mayor que aproximadamente 500 MPa, preferiblemente mayor que aproximadamente 600 MPa, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 350 MPa a aproximadamente 650 MPa según se mide usando curvado de 3 puntos de barras de 18 x 2 mm, dependiendo del espesor del electrodo ensayado. Típicamente, se espera que un electrodo con un espesor de aproximadamente 550 μm tenga una tensión de fractura mayor que aproximadamente 500 MPa. El ensayo de flexión de 3 puntos es uno con el que la persona experta en la técnica será familiar. En términos generales, la muestra a ensayar sea apoyada a través de dos líneas de contacto paralelas. A lo largo de una línea equidistante entre las dos líneas de contacto, se aplica una carga sobre la cara opuesta del electrodo a la que se está probando. Se registra la carga necesaria para provocar la fractura de la muestra. La carga requerida para causar la fractura puede entonces convertirse en la tensión de la fractura.

El término "superficie de trabajo principal" se refiere a la superficie del electrodo que estará en contacto directo con el electrolito cuando está en uso, en el caso de un electrodo bipolar, formará el ánodo y el cátodo cuando esté en uso. Por ejemplo, en el caso de un electrodo plano que es rectangular, las superficies de trabajo principales serán las caras rectangulares, como se ilustra en la figura 1a. En el caso de un electrodo de forma circular, son las dos caras circulares del electrodo las que forman las superficies de trabajo principales como se ilustra en la figura 1b. En el caso de un electrodo esférico, puede preverse que la superficie de un hemisferio podría formar una cara de trabajo principal, mientras que la superficie del otro hemisferio podría formar la otra cara de trabajo principal. Preferiblemente, las superficies principales de trabajo del electrodo tienen un área superficial total mayor que aproximadamente 10 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 20 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 30 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 60 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 100 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 200 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 280 cm^2 , preferiblemente mayor que aproximadamente 350 cm^2 .

Preferentemente, el electrodo se usa con superficies crecidas. Preferiblemente, el electrodo es sustancialmente la misma área que la oblea crecida. Esto minimiza el desperdicio de material de diamante. Preferiblemente, la oblea crecida es circular. Preferiblemente, el electrodo utilizado es circular. Hay varias ventajas asociadas con un electrodo circular. En primer lugar, no hay concentración de tensiones desde esquinas agudas cuando el electrodo se presuriza desde un lado. La concentración de tensión es un problema particular para el electrodo final en un reactor o para cualquier electrodo adyacente a fluctuaciones de presión que surgen del flujo rápido de líquido a través del reactor. En segundo lugar, tener un electrodo circular significa que el borde del electrodo es generalmente menos difícil de sellar que un electrodo que tiene una forma rectangular, porque todas las partes de la junta son similares.

Preferiblemente, el electrodo tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 5 mm, preferiblemente de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 2 mm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 mm a aproximadamente 1,5 mm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 1,0 mm. Los electrodos que tienen un espesor dentro de este intervalo son mecánicamente suficientemente robustos para ser manejados y pueden soportar los rigores de uso, al tiempo que minimizan el tiempo de coste y síntesis y la resistencia en la célula bipolar.

La uniformidad del espesor se puede medir usando la técnica de matriz de 17 puntos descrita anteriormente. La uniformidad del espesor del electrodo bipolar es preferiblemente tal que el valor mínimo es más de aproximadamente el 60 %, preferiblemente aproximadamente el 75 %, más preferiblemente aproximadamente el 80 %, más preferiblemente aproximadamente el 85 % del valor medio y el valor máximo es menor que aproximadamente el 135 %, preferiblemente aproximadamente el 125 %, más preferiblemente menos de aproximadamente el 120 %, más preferiblemente menos de aproximadamente el 115 %, del valor medio.

El reactor de la presente invención comprende un ánodo, un cátodo y al menos un electrodo bipolar colocado entre los mismos.

El reactor de la presente invención puede comprender además un recipiente que es sustancialmente eléctricamente aislante o suficientemente grande y alejado de los electrodos para no transportar una fracción sustancial de la corriente que fluye a través del reactor. Durante el uso, el recipiente contiene un fluido que es eléctricamente conductor, preferiblemente un fluido a base de agua. En uso, los electrodos se insertan en el fluido eléctricamente conductor. Una fuente de alimentación eléctrica capaz de transmitir corriente está conectada al ánodo y al cátodo, de tal manera que una corriente eléctrica pasa entre el ánodo y el cátodo a través del fluido eléctricamente conductor y el al menos un electrodo bipolar.

Opcionalmente, el reactor puede comprender además uno o más de al menos una entrada de fluido y una salida de fluido; y al menos una bomba y tubería asociada para permitir que el fluido eléctricamente conductor circule a través del recipiente, preferiblemente a través de la entrada y la salida.

El reactor de la presente invención puede comprender al menos aproximadamente 2, preferiblemente al menos aproximadamente 5, preferiblemente al menos aproximadamente 8, preferiblemente al menos aproximadamente 15, preferiblemente al menos aproximadamente 20, preferiblemente al menos 30, preferiblemente al menos aproximadamente 50, preferiblemente al menos 70, preferiblemente al menos aproximadamente 100 electrodos

bipolares colocados entre el ánodo y el cátodo.

Ventajosamente, el área superficial total del al menos un electrodo bipolar que es anódico es al menos aproximadamente 5 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 10 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 20 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 50 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 75 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 100 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 200 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 500 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 1.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 1.500 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 2.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 2.500 cm².

Alternativamente o adicionalmente, ventajosamente, el área superficial total del al menos un electrodo bipolar que es catódico es al menos aproximadamente 5 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 10 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 20 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 50 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 75 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 100 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 200 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 500 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 1.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 1.500 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 2.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 2.500 cm².

Alternativamente o adicionalmente, ventajosamente, el área superficial total del al menos un electrodo bipolar que es anódico o catódico es al menos aproximadamente 10 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 20 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 50 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 100 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 150 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 200 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 500 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 1.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 2.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 3.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 4.000 cm², preferiblemente al menos aproximadamente 5.000 cm².

En uso, se aplica un potencial entre el ánodo y el cátodo. El ánodo y el cátodo pueden estar formados a partir de cualquier sustrato generalmente usado para formar tales electrodos para su uso en procesos electroquímicos. Por ejemplo, el ánodo y el cátodo pueden formarse a partir de carbono vítreo, platino, diamante sólido como se define en la presente memoria o un electrodo recubierto de diamante. El ánodo y el cátodo pueden estar formados a partir de materiales iguales o diferentes. Preferiblemente, el ánodo y el cátodo están formados de diamante sólido. Preferiblemente, la superficie externa del ánodo y del cátodo está provista de al menos una conexión eléctrica y medios para la distribución de corriente. Preferiblemente, la conexión eléctrica se proporciona mediante metalización y un contacto eléctrico soldado o unido.

Cuando el ánodo y el cátodo están formados a partir del mismo material, ventajosamente, la polaridad de estos electrodos se puede invertir periódicamente para evitar la acumulación de una capa de pasivación en cada uno de los electrodos.

Como el ánodo y el cátodo son generalmente electrodos de extremo en un reactor, pueden tener que soportar una diferencia de presión a través de los mismos. Una disposición ventajosa es unir la cara que no trabaja del ánodo o cátodo a una placa metálica y hacer la conexión eléctrica a través de la cara opuesta de la placa metálica. La fijación se puede conseguir usando un epoxi conductor, tal como un epoxi cargado con plata. Preferiblemente, antes de aplicar el epoxi, la superficie del diamante puede metalizarse.

Antes de su uso en un reactor, el electrodo bipolar puede recubrirse alrededor de sus bordes utilizando, por ejemplo, silicona o fluorocarbono para sellado y protección.

Una ventaja de la celda electroquímica de la presente invención es que el electrodo bipolar tiene una vida útil más larga, reduciendo así los costes de sustitución de los electrodos. Preferiblemente, el electrodo bipolar tiene una vida útil operativa de aproximadamente 0,2 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 0,5 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 1 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 2 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 4 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 8 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 12 x 10⁶ o más, aproximadamente 16 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 20 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente aproximadamente 30 x 10⁶ Ah/m², preferiblemente aproximadamente 50 x 10⁶ aproximadamente 80 x 10⁶ Ah/m² o más, preferiblemente alrededor de 100 x 10⁶ Ah/m².

El reactor de acuerdo con la presente invención comprende al menos un electrodo bipolar. El reactor de acuerdo con la presente invención puede comprender además uno o más sensores. Preferiblemente, los sensores son matrices de microelectrodos.

En el reactor, el ánodo y el cátodo están conectados a una fuente de alimentación. Preferiblemente, la célula electroquímica está dispuesta de tal manera que el o los electrodos bipolares están separados de sus electrodos bipolares vecinos, ánodo o cátodo en una distancia en el intervalo de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 50 mm, preferiblemente de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 30 mm, preferiblemente de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, preferiblemente de aproximadamente 1,5 mm a aproximadamente 8 mm, preferiblemente de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 5 mm. Este nivel de separación es ventajoso para minimizar el efecto de la resistencia eléctrica del líquido que se electroliza y es, por lo

tanto, una consideración en la eficacia del sistema.

Ventajosamente, los electrodos bipolares pueden colocarse en una placa portadora que incorpora colectores de entrada y salida para permitir el flujo de líquido. Una ventaja de usar colectores comunes de entrada y salida, respectivamente, es que se puede conseguir una presión uniforme a través del reactor. Preferiblemente, la placa portadora está hecha de un plástico seleccionado, de modo que no sea atacado por la química agresiva que tiene lugar, en uso, en la superficie o superficies de trabajo principales del electrodo. Preferiblemente, las placas portadoras están formadas de polimetilmetacrilato, preferiblemente poli (metil-2-metilpropenoato) (a menudo denominado "acrílico"). Ejemplos de acrílicos adecuados incluyen plexiglás, perspex, acrilita, acriloplástico, altuglas y lucite. La ventaja de usar un acrílico es que la placa portadora puede pulirse de tal manera que sea transparente y que permita observar el flujo de líquido a través de cada célula. Esto proporciona un medio para detectar, por ejemplo, cualquier acumulación de depósito en los canales de flujo. Los electrodos bipolares pueden separarse usando separadores formados a partir de un material aislante para proteger contra el contacto durante el uso. Preferentemente, las placas portadoras actúan como tales separadores aislantes.

En un aspecto adicional, se proporciona una placa portadora para su uso en un reactor, comprendiendo la placa portadora una entrada, una salida y una abertura para alojar una unidad de reacción, teniendo dicha placa portadora una primera cara y una segunda cara, en la que al menos un rebaje está formado en una cara de la placa portadora para proporcionar, en uso, un canal de flujo para un fluido.

La forma de la entrada y de la salida no está limitada. Ventajosamente, la entrada y la salida se proporcionan mediante aberturas situadas en extremos opuestos de la placa portadora.

Una cara de la placa portadora comprende al menos un rebaje para proporcionar un canal de flujo para un fluido. Cuando la unidad de reacción es circular, preferiblemente el al menos un rebaje proporciona entrada de fluido a través de un arco del círculo que define el borde del electrodo, estando dicho arco situado en el intervalo de 30° a 160°, más preferiblemente de 50° a 140°, más preferiblemente de 60° a 130°, más preferiblemente de 70° a 120°, más preferiblemente de 80° a 110°. Esto es ventajoso, ya que asegura que el flujo de fluido sea turbulento a medida que pasa sobre la superficie de trabajo de la unidad de reacción. Cuando el flujo de fluido a través del reactor es laminar, la dinámica del flujo es tal que puede formarse una capa de estancamiento en la superficie de la superficie del electrodo. Cuando las especies activas son radicales hidroxilo, esto puede ser problemático. Si existe una capa de estancamiento entonces como consecuencia de la corta vida de los radicales hidroxilo, puede haber una degradación en la eficiencia de la reacción porque los radicales hidroxilo no pueden pasar a través de la capa de estancamiento durante su vida útil. Por lo tanto, es preferible que el flujo de fluido a través de la superficie de trabajo de la unidad de reacción sea turbulento.

La abertura en la placa portadora se proporciona para alojar una unidad de reacción. Preferiblemente, la abertura es sustancialmente del mismo tamaño que la unidad de reacción que alojará. Preferiblemente, la unidad de reacción y la abertura son circulares. La placa portadora de la presente invención se describirá adicionalmente haciendo referencia a una realización en la que la unidad de reacción es un electrodo, tal como se describe en la presente memoria.

Preferentemente, la abertura está situada de manera centrada en la placa portadora. Preferiblemente, la abertura está provista de un rebaje alrededor de su borde superior en el que puede asentarse el electrodo. La abertura entonces expone una cara del electrodo.

Preferiblemente, la placa portadora es apilable. Preferiblemente, la placa portadora tiene una serie de orificios alrededor de su periferia, que facilitan el apilamiento de la placa portadora. Mediante la colocación de pernos o salientes a través de los orificios, un conjunto de una pluralidad de tales placas puede mantenerse unidas. Preferiblemente, se proporciona una junta alrededor del borde de estos orificios para mejorar la conexión a una placa adyacente.

Preferentemente, la placa portadora está hecha de un material plástico. Preferiblemente, el material plástico se selecciona entre polipropileno o acrílico. Preferiblemente, el material plástico es polimetilmetacrilato, preferiblemente poli(metil-2-metilpropenoato) (a menudo denominado "acrílico"). Ejemplos de acrílicos adecuados incluyen plexiglás, perspex, acrilita, acriloplástico, altuglas y lucite. Alternativamente, ventajosamente la placa portadora está hecha de un material plástico fluorado.

La placa portadora puede tener cualquier forma o tamaño apropiado para su uso final. Preferiblemente, la placa portadora de la presente invención tiene una sección transversal rectangular.

La trayectoria de corriente predominante a través del reactor es desde un electrodo al electrodo adyacente a través del fluido conductor intermedio a procesar, y se evita el contacto directo entre los electrodos, tal como el que formaría un cortocircuito eléctrico. También es ventajoso para la eficacia del reactor que la separación entre dos electrodos adyacentes en el reactor sea relativamente uniforme, para asegurar una distribución de corriente uniforme a través de la cara de los electrodos. Preferiblemente, la separación entre dos electrodos medidos normales a la cara de uno de los mismos no varía más del 30 %, preferiblemente del 20 %, preferiblemente del 10 %, preferiblemente del 5 %. Es ventajoso que la separación entre los electrodos sea lo más uniforme posible, ya que

esto asegura que la resistencia del líquido entre una pequeña área sobre la superficie de un electrodo y una pequeña área equivalente sobre la superficie de un electrodo adyacente sea más o menos la misma en esté donde esté la pequeña área sobre el electrodo. Al asegurar que las resistencias son similares, la densidad de corriente será similar. Por lo tanto, los "puntos calientes", que pueden causar problemas tales como distorsión o una reacción química diferente, no se desarrollarán en los electrodos y el sistema operará de manera más eficiente.

Ventajosamente, se puede incluir una membrana semipermeable entre electrodos adyacentes. Cuando el fluido a tratar es agua, esto es particularmente ventajoso, ya que la membrana semipermeable actúa como un electrodo de estado sólido que transporta corriente, eliminando así cualquier necesidad de añadir sales al agua para hacerla conductora. Esto es también ventajoso cuando el fluido a tratar tiene una conductividad variable.

Además, la membrana semipermeable actúa como una barrera entre electrodos adyacentes, de tal manera que se pueden pasar fluidos diferentes a través de las superficies de trabajo respectivas de los electrodos adyacentes sin ninguna interacción no deseada entre los dos fluidos.

Ejemplos de membranas semipermeables adecuadas incluyen membranas disponibles comercialmente tales como NAFION™, fabricada por Du Pont.

El líquido a electrolizar puede fluir de una manera de serpentina entre el primer y segundo electrodos, luego entre el segundo y tercer electrodos y así sucesivamente hasta que ha pasado a través de todo el reactor, de tal manera que los espacios entre los electrodos se encuentran efectivamente en serie para aumentar el tiempo de tratamiento de un volumen particular. Alternativamente, en la forma preferida del reactor, los espacios entre los electrodos pueden utilizarse eficazmente en paralelo para aumentar el volumen de líquido tratado. La placa portadora de la presente invención es particularmente útil cuando se desea un flujo paralelo.

En cualquier caso, el flujo entre el primer y segundo y segundo y tercer electrodos, y así sucesivamente, no proporciona un "cortocircuito" para la corriente eléctrica, ya que la impedancia de la trayectoria de corriente a través del líquido está diseñada para ser sustancialmente mayor que a través de los electrodos. Un elemento clave de esto es proporcionar generalmente material aislante como un deflector alrededor del borde de cada electrodo para extender la longitud de la trayectoria de cortocircuito en el líquido. Preferentemente, la función del deflector se proporciona generalmente mediante la placa portadora y juntas adyacentes al electrodo.

Las especies químicas liberadas en las superficies de los electrodos durante el proceso electroquímico son extremadamente agresivas y pueden reaccionar y degradar una amplia gama de materiales. La más agresiva de estas especies parece ser de corta vida, de tal manera que la química es particularmente agresiva en la vecindad inmediata de la(s) superficie(s) de trabajo principal(es) de los electrodos.

Como se ha descrito anteriormente, las placas portadoras adecuadas se forman preferiblemente de material plástico, en particular, acrílico o polipropileno, preferiblemente acrílico. Sin embargo, incluso el acrílico puede ser atacado cuando está en contacto directo con el electrodo.

Por lo tanto, el presente solicitante se ha centrado en el desarrollo de un medio por el cual los materiales que entran en contacto directo con el electrodo pueden restringirse. En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para sellar los bordes de un electrodo con el fin de restringir, en uso, cuando se montan en una placa portadora, los materiales en contacto directo con su superficie o superficies de trabajo principales y un electrodo con sus bordes sellados de tal manera. Aunque el procedimiento se describe en la presente memoria con referencia a electrodos específicamente, se entenderá que este es un procedimiento que se puede aplicar a cualquier superficie de reacción en la que exista la necesidad de restringir el contacto de ciertos materiales con una superficie de trabajo. Un ejemplo de una aplicación en la que también puede ser útil es, por ejemplo, en un reactor catalítico en el que existe el deseo de aislar la química que tiene lugar en la superficie catalítica del resto del reactor.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un reactor que comprende una unidad de reacción en la que dicha unidad de reacción tiene al menos una superficie de trabajo y en la que la superficie de trabajo de la unidad de reacción se aísla del resto del reactor mediante una junta alrededor de su perímetro.

Preferentemente, la junta rodea un borde de la unidad de reacción que se extiende en una dirección perpendicular a la dirección de flujo del fluido a través del reactor. Preferiblemente, la junta se extiende adicionalmente a través de una porción del área superficial de la superficie de trabajo de la unidad de reacción alrededor de su perímetro.

Preferiblemente, los bordes del electrodo se sellan con materiales tales como siliconas y polímeros de halocarbono, más preferiblemente polímeros de halocarbono, más preferiblemente polímeros de fluorocarbono. De manera ventajosa, estos materiales pueden proporcionarse en forma flexible, actuando como junta y proporcionando adicionalmente un grado de cumplimiento al montaje de los electrodos de diamante para cargarlos uniformemente y proporcionar un grado de amortiguación a cualquier fluctuación de presión, que de otro modo podría cargar y fracturar los electrodos de diamante. Esto asegura que se apliquen fuerzas directas mínimas a la unidad de reacción.

- Ventajosamente, el cierre hermético puede mantenerse en su lugar sobre la placa portadora mediante el uso de un anillo retenedor. Cuando se utiliza un anillo retenedor, está preferiblemente diseñado para encajar firmemente alrededor del perímetro de la junta en un plano perpendicular a la superficie de la unidad de reacción. El anillo retenedor está formado generalmente del mismo material que la placa portadora. Preferiblemente, el anillo retenedor está hecho de un material plástico. Preferiblemente, el material plástico se selecciona entre polipropileno o acrílico. Preferiblemente, el material plástico es polimetilmetacrilato, preferiblemente poli(metil-2-metilpropenoato) (a menudo denominado "acrílico"). Ejemplos de acrílicos adecuados incluyen plexiglás, perspex, acrilita, acriloplástico, altuglas y lucite. Alternativamente, ventajosamente el anillo retenedor está hecho de un material plástico fluorado.
- Un procedimiento preferido es proporcionar las juntas en forma de arandelas convencionales, con una arandela colocada a cada lado del electrodo y mantenida en su lugar, por ejemplo, mediante una ranura en la placa portadora.
- Un diseño preferido alternativo (ilustrado esquemáticamente en la figura 7) utiliza una junta formada con una sección transversal en "C" que envuelve el borde del electrodo que forma la junta en ambos lados. Se puede ver que, además de cubrir el borde de la unidad de reactor que es perpendicular a la dirección de flujo de fluido a través del reactor, una porción del área superficial de la unidad de reacción también está cubierta alrededor de su perímetro. Esta junta sella entonces la placa portadora o placas portadoras adyacentes y el electrodo.
- En otro diseño preferente, mostrado esquemáticamente en la figura 8, se utiliza una junta formada con una sección transversal en "G" que se envuelve alrededor del borde del electrodo y del borde de la placa portadora. Esto es ventajoso porque significa que se proporciona una junta sustancialmente continua cuando las placas están apiladas. De nuevo, la placa portadora está totalmente protegida de la química activa que tiene lugar en la(s) superficie(s) de trabajo de la unidad de reacción.
- Aunque es ventajoso sellar los bordes de la periferia del electrodo, el presente solicitante también ha investigado formas en las que se puede asegurar que el sellado no impida el flujo de fluido a través del electrodo requerido para que se produzca cualquier reacción.
- A este respecto, puede mantenerse un flujo de una de varias maneras. La primera opción es asegurar que la cara inferior de las placas portadoras en las que se alojará el electrodo comprende ranuras estrechas. Esto tiene el efecto de que cuando la cara superior de una segunda placa portadora se coloca contra la cara inferior, se forman canales que permiten el flujo de fluido.
- Alternativamente, se pueden incluir orificios en la placa portadora. Cuando se incluyen orificios en la placa portadora, preferiblemente el diámetro de los orificios es mayor que aproximadamente 2 mm, preferiblemente mayor que aproximadamente 3 mm, preferiblemente mayor que aproximadamente 4 mm y más preferiblemente aproximadamente igual a aproximadamente 5 mm. Preferiblemente, el diámetro de los orificios es inferior a aproximadamente 10 mm, preferiblemente menor que aproximadamente 9 mm, preferiblemente menor que aproximadamente 8 mm.
- Cuando se utiliza un anillo retenedor, se pueden proporcionar orificios en el anillo retenedor para permitir el flujo del fluido a través de la superficie de la unidad de reacción.
- Preferentemente, se proporcionan ranuras en la cara de la junta que, en uso, estará en contacto con una placa portadora adicional cuando se apila, en uso.
- Alternativamente, el electrodo sellado puede estar provisto de orificios a su través. Ventajosamente, los orificios pueden estar revestidos con un tubo rígido, tal como un tubo de acrílico, para mejorar la rigidez de los orificios y evitar así que se vuelvan demasiado estrechos cuando se comprime la junta.
- Preferentemente, las ranuras u orificios se forman en las juntas, y preferiblemente se forman como orificios, y preferiblemente estos orificios están revestidos con un tubo rígido. Estos orificios o ranuras están formados para alinearse generalmente con la dirección del flujo de fluido y, por lo tanto, se sitúan predominantemente en la dirección paralela a la cara principal del portador en la dirección desde la abertura de entrada hasta la abertura de salida.
- El reactor se monta preferiblemente en un formato modular. Preferiblemente, el reactor se forma a partir de una pluralidad de placas portadoras apiladas como se definen en la presente memoria. Preferiblemente, las placas portadoras se apilan de manera que la entrada, la salida y la abertura de una placa portadora estén alineadas con las partes correspondientes de la una o más placas portadoras adyacentes a la misma. Preferiblemente, cada placa portadora aloja un electrodo sellado como se ha descrito anteriormente.
- Un número de tales sistemas de reactor modulares pueden estar conectados a una alimentación y salida comunes. Por consiguiente, la presente invención proporciona también un sistema de reactor modular que comprende una pluralidad de placas portadoras apiladas como se definen en la presente memoria.
- Ventajosamente, las dos placas de extremo en una pila proporcionan soporte mecánico y puntos de entrada y salida para el fluido. Cuando el reactor está constituido por una pila de un número reducido de placas portadoras,

preferiblemente estos puntos de entrada y salida pueden estar en una placa de extremo. Alternativamente, cuando el reactor está compuesto por una pila de un gran número de placas portadoras, el punto de entrada se proporciona en una placa de extremo mientras que el punto de salida se proporciona en la otra placa de extremo.

Ventajosamente, las placas portadoras se apilan en una orientación vertical, en la que cada placa de la pila está alineada horizontalmente con respecto a sus placas adyacentes, de tal manera que el punto de entrada se proporciona en la placa en la parte inferior de la pila y el punto de salida se proporciona en la placa en la parte superior de la pila. Cuando se bombea un líquido a través de la pila, cualquier gas generado es bombeado fuera del punto de salida con el líquido. Una disposición de este tipo es particularmente ventajosa cuando se forma gas en la reacción electroquímica que tiene lugar y, en particular, cuando la unidad de reacción es un electrodo de diamante y una acumulación de gas podría dar lugar a grietas del electrodo.

Alternativamente, ventajosamente, las placas portadoras se apilan horizontalmente, en el que cada placa en la pila está posicionada verticalmente con respecto a sus placas adyacentes. En esta disposición, el punto de entrada se proporciona en el extremo inferior de la primera placa en la pila y el punto de salida se proporciona en el lado superior de la primera placa en la pila o, más preferiblemente, en la última placa en la pila.

Alternativamente, la pila puede estar situada en alguna orientación entre estos dos, es decir, las placas se apilan en un ángulo con respecto a la horizontal y en el que cada placa está situada en un ángulo respecto a la vertical con respecto a sus placas adyacentes. En esta disposición, la placa definida por el eje de la placa desde la entrada a la salida y la placa definida por la dirección de apilamiento de las placas forman un plano vertical, y la dirección del flujo del fluido (despreciando la turbulencia local) tiene un componente que es verticalmente hacia arriba en todos los puntos.

La descripción que sigue se aplica igualmente a todas las placas portadoras incluidas dentro de una pila, incluyendo las dos placas de extremo.

Preferiblemente, un electrodo está alojado en la abertura de cada placa portadora. Preferiblemente, el electrodo tiene una junta alrededor de su periferia, como se ha detallado anteriormente. Preferiblemente, cada placa portadora tiene un número de orificios alrededor de su periferia, incluyendo el borde superior de cada uno una junta.

Cuando las placas portadoras se apilan para formar un reactor, a medida que cada placa portadora posterior, o placa de extremo, se añade a la pila, la junta periférica alrededor del borde superior de cada orificio en la periferia de la placa portadora se comprime, formando una junta. Esto es particularmente el caso en el que se emplea un anillo retenedor como se ha descrito anteriormente. Cuando el borde del electrodo ha sido sellado, al mismo tiempo la junta en "C" rodea el borde de las juntas del electrodo con la placa.

De esta manera, una pluralidad de placas portadoras se puede apilar para formar un reactor. Tales reactores son útiles para procesar una gama de diferentes materiales de electrodo y, de hecho, pueden usarse para procesos catalíticos y procesos analíticos, así como para tratamiento de aguas residuales. Cuando el reactor utiliza electrodos de diamante sólido, la junta con el electrodo, siendo en la forma preferida una junta en "C", puede ser suave y tener baja compresión, puesto que no es imprescindible un sellado hermético a los líquidos, simplemente debe limitar razonablemente el flujo de una célula a la siguiente para garantizar la operación eficiente del proceso.

La diferencia de potencial aplicada entre cualquier ánodo y cátodo adyacente en el reactor está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 V, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 V, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 V, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 V.

El flujo a través del reactor desde la entrada a la salida es preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 1 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 2 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 10 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 20 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 30 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 40 m³/hora. Ventajosamente, asegurando que se alcanza tal caudal, se observa una eficacia de corriente sorprendentemente elevada.

El flujo por electrodo bipolar a través del reactor desde la entrada a la salida es preferiblemente al menos aproximadamente 0,1 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 0,2 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 1,0 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 2,0 m³/hora, preferiblemente al menos aproximadamente 4,0 m³/hora. Ventajosamente, asegurando que se alcanza tal caudal, se observa una eficacia de corriente sorprendentemente elevada.

Los reactores de la presente invención se pueden definir por referencia al coeficiente de transferencia de masa y a la velocidad superficial. A este respecto, el presente solicitante ha encontrado sorprendentemente que, al usar los reactores de la presente invención, manteniendo la velocidad superficial dentro de un intervalo especificado de valores, es posible obtener coeficientes de transferencia de masa elevados, que son indicativos de un reactor eficiente. El coeficiente de transferencia de masa para una entidad dada es una constante de la tasa de difusión que relaciona la tasa de transferencia de masa, el área de transferencia de masa y la fuerza de accionamiento del

gradiente de concentración. Preferiblemente, el coeficiente de transferencia de masa es al menos aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $2 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $3 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $4 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $5 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $6 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $7 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $8 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $9 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "velocidad superficial" se refiere al flujo de fluido a través de una superficie de trabajo de la unidad de reacción. La velocidad superficial es preferiblemente al menos aproximadamente $0,1 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,2 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,3 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,4 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,5 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,6 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,7 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,8 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $0,9 \text{ ms}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $1,0 \text{ ms}^{-1}$.

La velocidad superficial es preferiblemente menor de aproximadamente 10 ms^{-1} , preferiblemente menor de aproximadamente 5 ms^{-1} , preferiblemente menor de aproximadamente 3 ms^{-1} , preferiblemente menor de aproximadamente 2 ms^{-1} .

Cuando la unidad de reacción alojada en el rebaje en la placa portadora del reactor es un electrodo de diamante, se prefiere que la superficie presentada al flujo de fluido sea la superficie crecida. Este es particularmente el caso en el que el fluido a tratar comprende agua.

La densidad de corriente aplicada a los electrodos es preferiblemente al menos aproximadamente 1000 A/m^2 , preferiblemente al menos aproximadamente 2000 A/m^2 , preferiblemente al menos aproximadamente 3000 A/m^2 , preferiblemente al menos aproximadamente 4000 A/m^2 , Preferiblemente al menos aproximadamente 5000 A/m^2 .

Ventajosamente, los reactores de la presente invención tienen una eficacia de corriente sorprendentemente alta. La eficacia de corriente de un reactor depende de dos variables, específicamente el nivel de demanda química de oxígeno (COD) y el tiempo de reacción.

La COD es una medida del equivalente en oxígeno del material orgánico y del material inorgánico oxidable en un efluente que puede ser oxidado químicamente usando dicromato en una solución ácida, como se ilustra mediante la siguiente ecuación:



donde $d = (2n/3) + (a/6) - (b/3) - (c/2)$

A niveles elevados de COD, se observan altas eficacias de corriente. A medida que avanza la reacción electroquímica, el nivel de COD se reduce y, por lo tanto, la eficacia de corriente generalmente se reduce con el tiempo. Al proporcionar reactores con un caudal como se ha detallado anteriormente, se han observado eficacias de corriente sorprendentemente altas.

Cuando se trabaja a una eficacia del 100 %, 1 amperio-hora (Ah) es igual a 298,5 mg de COD. Por lo tanto, la eficiencia se puede definir como

$$\text{Eficiencia} = (\text{mg COD destruido por } 1 \text{ Ah}/298,5)$$

Cuando se utiliza el reactor para la destrucción de COD, existen dos regímenes operativos: limitados por corriente y limitados por difusión. El régimen limitado por corriente se caracteriza por la proporción de la destrucción de la COD proporcional a la densidad de corriente. El régimen limitado por difusión se caracteriza porque la velocidad de destrucción de la COD es aproximadamente constante por encima de una cierta densidad de corriente.

En el régimen limitado por corriente, la eficiencia del reactor para la destrucción de COD como se define anteriormente es preferiblemente al menos aproximadamente del 60 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 70 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 75 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 80 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 85 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 90 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 93 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 95 %, preferiblemente al menos aproximadamente del 98 %.

Los reactores de la presente invención son útiles para el tratamiento de diversos efluentes. Generalmente, los efluentes a tratar son líquidos, sin embargo, aumentando el tamaño de los colectores de entrada y salida y aumentando la separación entre los electrodos, los reactores de la presente invención también pueden usarse para tratar con éxito el efluente que contiene sólidos suspendidos.

Existen varias ventajas adicionales asociadas con el uso de los reactores de la presente invención. En primer lugar, se ha encontrado sorprendentemente que, en comparación con los procedimientos usados convencionalmente, se

genera un lodo biológico mínimo, evitando así la necesidad de incluir una etapa de incineración en cualquier proceso de tratamiento.

En segundo lugar, cuando se utilizan los reactores de acuerdo con la presente invención, es posible eliminar todo el amoníaco. Además de atacar el amoníaco directamente, las proteínas y aminos son atacadas y degradadas a amoníaco, que luego es eliminado. Esto es una ventaja en comparación con los procesos convencionales, en los que solo anteriormente se ha podido eliminar el nitrógeno, ya en forma de amoníaco.

Sin desear estar limitado por ninguna teoría en particular, se cree que la eficacia de los reactores de la presente invención se debe a la gran concentración de radicales hidroxilo producidos. Los radicales hidroxilo tienen una vida corta, pero son capaces de mineralización completa de contaminantes orgánicos por oxidación. Esto se deduce de la tasa a la que se elimina la COD y del intervalo de contaminantes que pueden tratarse.

En un aspecto, el efluente a tratar puede ser agua residual, ya sea industrial o municipal, y a este respecto, la presente invención proporciona además un procedimiento de tratamiento de aguas residuales en el que el agua a tratar se hace pasar a través de un reactor, tal como define en la presente memoria. En tal caso, el agua residual es el electrolito.

En un aspecto adicional, el efluente a tratar puede ser residuo farmacéutico, y a este respecto, la presente invención proporciona además un procedimiento de tratamiento de efluente farmacéutico, en el que el efluente farmacéutico a tratar se hace pasar a través de un reactor como se define en la presente memoria.

En un aspecto adicional, el efluente a tratar pueden ser residuos de la industria alimenticia, residuos de la industria de alfombras, residuos de la industria de tinte e impresión textil, residuos de las industrias de papel y pulpa de madera, residuos petroquímicos, residuos de hospitales, residuos de la industria química, residuos de vertederos o sitios industriales contaminados, residuos de lavanderías comerciales e industriales o residuos de bioplasmas. A este respecto, la presente invención proporciona además un procedimiento para tratar dicho efluente, en el que el efluente a tratar se hace pasar a través de un reactor como se define en la presente memoria.

Dependiendo de la naturaleza del líquido a tratar, puede ser necesario añadir una o más sales al agua residual para asegurar que es conductiva, con la conductividad preferiblemente adaptada al diseño del reactor para optimizar la eficiencia del sistema.

La naturaleza de la(s) sal(es) añadida(s) depende del efluente a tratar. En particular, puede ser deseable añadir una sal de cloruro o de sulfato al efluente a tratar. Los niveles de sal que se añadirán al líquido a tratar se determinarán en parte mediante regulaciones de descarga y también, en parte, por la necesidad de evitar la formación de subproductos no deseados. Por ejemplo, cuando el líquido a tratar es agua, es ventajoso que se añadan sales de cloruro, porque la reacción electroquímica que tiene lugar produce la formación de hipoclorito, que luego circula a través del sistema y actúa como un desinfectante, proporcionando un sistema de "limpieza en posición". Ventajosamente, cualquier sal añadida puede ser recuperada, por ejemplo, por ósmosis inversa y reciclada, si se desea.

Alternativamente o adicionalmente, se pueden añadir una o más sales para asegurar que la impedancia eléctrica del fluido entre electrodos bipolares adyacentes es suficientemente baja para la operación, y preferiblemente menor que la impedancia eléctrica entre las caras opuestas del electrodo bipolar.

Tal como se ha descrito anteriormente, el efluente a tratar puede incluir sólidos suspendidos. Cuando el reactor es adecuado para el tratamiento de líquido solamente, cualquier sólido presente puede ser eliminado en una primera etapa. Un ejemplo de un procedimiento que se puede emplear en esta etapa es "flotación de aire disuelto" (DAF).

Se ha encontrado que, mediante el uso de un reactor de la presente invención, es posible reducir el contenido orgánico total en aguas residuales a casi cero.

Una ventaja de usar un reactor de acuerdo con la presente invención para el tratamiento de aguas residuales es que, a diferencia de otros sistemas de uso común, no hay necesidad de distinguir entre todas las especies en el efluente. El proceso de oxidación es tan termodinámicamente favorable para cualquier molécula contaminante presente en el agua residual, que la reducción química de la demanda de oxígeno (COD) es la única etapa química para la cual la cinética es significativa. Esto significa que una simple medida de la COD es suficiente para controlar la reacción. Con los recientes avances en los sensores electrónicos de COD, se trata de una medición que puede hacerse fácilmente *in situ*.

Otra ventaja de los reactores de acuerdo con la presente invención es que están menos restringidos con respecto a la temperatura del fluido a tratar. En una reacción electroquímica, es generalmente el caso que habrá un aumento en la temperatura del fluido a medida que la reacción progresa. Cuando el electrodo se forma a partir de un metal, esto da como resultado una disminución de la eficiencia debido a que la resistividad del electrodo aumentará a medida que la temperatura sube y, por lo tanto, se hacen intentos para controlar la temperatura. Por el contrario, utilizando un electrodo de diamante sólido como se define en la presente memoria, se evita este problema. La resistividad del diamante dopado con boro disminuye con un aumento en la temperatura, y resulta en un aumento en la eficacia.

A este respecto, la presente invención proporciona un reactor que puede utilizarse en un procedimiento electroquímico para tratar un fluido en el que el fluido está a una temperatura superior a aproximadamente 30 °C, preferiblemente superior a aproximadamente 40 °C, preferiblemente mayor que aproximadamente 50 °C, preferiblemente mayor que aproximadamente 60 °C, preferiblemente mayor que aproximadamente 70 °C, preferiblemente mayor que aproximadamente 80 °C, preferiblemente mayor que aproximadamente 90 °C.

Preferentemente, el fluido está a una temperatura de menos de aproximadamente 90 °C, preferiblemente de menos de aproximadamente 80 °C, preferiblemente de menos de aproximadamente 70 °C, preferiblemente de menos de aproximadamente 60 °C, preferiblemente de menos de aproximadamente 50 °C, preferiblemente menor que aproximadamente 40 °C. La temperatura de operación preferida depende en parte de la naturaleza de cualquier sal presente. Por ejemplo, cuando el líquido a tratar es acuoso e incluye sales de cloruro, es deseable que la temperatura sea inferior a 40 °C para evitar la formación de subproductos orgánicos clorados.

La presente invención se describe a continuación con referencia a las siguientes figuras y ejemplos que no pretenden en modo alguno limitar el alcance de la protección reivindicada.

Las figuras 1(a) y 1(b) muestran electrodos bipolares de forma rectangular y circular;

La figura 2 ilustra un ejemplo de un reactor que comprende un reactor de acuerdo con la presente invención;

La figura 3 muestra una vista en perspectiva de una placa portadora adecuada para su uso con los electrodos de la presente invención;

La figura 4 muestra una vista ampliada de un electrodo sellado de la presente invención montado en una placa portadora;

Las figuras 5 y 6 muestran una pluralidad de placas portadoras apiladas para formar un reactor;

La figura 7 ilustra un electrodo sellado con una junta en forma de "C" de acuerdo con la presente invención;

La figura 8 ilustra un electrodo sellado alrededor de sus bordes con una junta en forma de "G" de acuerdo con la presente invención;

La figura 9 ilustra una sección transversal a través de un electrodo sellado y un anillo retenedor de acuerdo con la presente invención; y

La figura 10 ilustra una realización alternativa de un reactor de acuerdo con la presente invención.

La figura 1(a) muestra un electrodo (2) bipolar de diamante sólido de forma rectangular que se puede usar en la célula electroquímica de la presente invención. El electrodo (2) bipolar tiene una primera superficie (4) de trabajo principal y una segunda superficie (6) de trabajo principal.

La figura 1(a) muestra un electrodo (12) bipolar de diamante sólido de forma circular que se puede usar en la célula electroquímica de la presente invención. El electrodo (12) bipolar tiene una primera superficie (14) de trabajo principal y una segunda superficie (16) de trabajo principal.

La figura 2 muestra una sección transversal a través de un reactor (20) de acuerdo con la presente invención. Un recipiente (22) que está hecho de un acrílico contiene un electrolito (24) y tres electrodos (26) bipolares de diamante sólido situados paralelos entre sí a intervalos (28) regularmente separados entre un ánodo (30) y un cátodo (32). En uso, se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Cuando se utiliza para tratar aguas residuales, el electrolito puede ser agua residual a la que se pueden añadir sales para asegurar que es conductiva. El reactor es transparente, por lo que es posible monitorizar el flujo.

La figura 3 muestra una vista en perspectiva de una placa (40) portadora adecuada para su uso con la presente invención. La placa portadora comprende una entrada (42), una salida (44) y una abertura (46). Un rebaje (48) está previsto en la cara (50) superior de la placa portadora. Un electrodo (52) está alojado en la abertura. El electrodo tiene una junta (53) alrededor de su borde para proporcionar una barrera entre la placa portadora y la superficie de trabajo del electrodo. La placa portadora incluye una serie de orificios (54) de perno para facilitar su conexión a otras placas portadoras.

La figura 4 muestra una vista ampliada de un electrodo (56) sellado como se ha descrito anteriormente. Se puede ver que el electrodo está sellado alrededor de sus bordes (58). El electrodo se muestra alojado en la abertura (46) de una placa (40) portadora, como se muestra en la figura 3.

Las figuras 5 y 6 muestran un reactor que comprende una pluralidad de placas (40) portadoras, que alojan cada una de las mismas un electrodo (56) sellado dispuesto de manera paralela. Cada electrodo está sellado con una junta (57). El reactor comprende además una placa (62) trasera y una placa (64) frontal. Ventajosamente, los electrodos pueden mantenerse en posición mediante un anillo de bloqueo (66). Los electrodos (59) de extremo están conectados a los terminales positivo y negativo de una fuente de alimentación, respectivamente. El fluido a tratar es

bombeado a través de la entrada (60) y una porción del fluido pasa a través de cada una de las placas portadoras en la dirección de flujo mostrada. El fluido sale entonces del reactor a través de la salida (63).

En la figura 7, una junta de estanqueidad formada con una sección (72) transversal en "C" está envuelta alrededor del borde del electrodo (74), formando la junta en ambos lados (76). Esta junta sella entonces a la placa (78) portadora. Como puede verse en la figura, esto minimiza el contacto directo entre la placa portadora y el electrodo.

En la figura 8, se utiliza una junta de estanqueidad formada con una sección (82) transversal en "G" que se envuelve alrededor del borde del electrodo (84) y el borde de la placa (86) portadora. Esto es ventajoso, ya que asegura que no hay contacto directo entre la placa portadora o las placas (88) portadoras adyacentes y el electrodo.

La figura 9 muestra una sección transversal de un electrodo (90) sellado de acuerdo con la presente invención. El electrodo está sellado con una junta (92) en forma de "C". La junta se mantiene en posición mediante un anillo (94) retenedor. El anillo retenedor incluye orificios (96) a su través para permitir que el fluido entre en contacto con la superficie del electrodo.

La figura 10 muestra una realización alternativa de un reactor que comprende un par de placas (98) portadoras, que alojan cada una de las mismas un electrodo (100) sellado dispuesto de una manera paralela. Una membrana (102) semipermeable se coloca entre las placas portadoras adyacentes para separar los electrodos sellados adyacentes.

El término "que comprende" abarca "que incluye", así como "que consiste", por ejemplo, una composición "que comprende" X puede consistir exclusivamente en X o puede incluir algo adicional, por ejemplo, X + Y.

La palabra "sustancialmente" no excluye "completamente", por ejemplo, una composición que está "sustancialmente libre" de Y puede estar completamente libre de Y. Cuando sea necesario, la palabra "sustancialmente" puede omitirse de la definición de la invención.

El término "alrededor" con respecto a un valor numérico x significa, por ejemplo, $x \pm 10\%$.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se prepararon once electrodos utilizando el procedimiento descrito a continuación. Se preparó un sustrato de metal refractario de alta pureza de 140 mm de diámetro y 9,2 mm de espesor mediante mecanizado por electrodescarga a partir de una pieza en bruto más grande. Las superficies del disco de metal refractario se laminaron a una rugosidad superficial (como se define mediante R_a de la superficie) entre 0,5 μm y 2 μm . El disco de metal refractario se limpió a fondo después usando un disolvente. Se utilizó siembra por ultrasonidos utilizando polvo de diamante de 2 μm a 4 μm en suspensión en propan-2-ol para sembrar el sustrato de metal refractario antes de la deposición de diamante.

Se utilizó una técnica CVD de plasma de microondas para depositar una capa de diamante dopada con boro sobre el sustrato de metal refractario. La deposición de diamante se realizó en un sistema de deposición de CVD por microondas. El flujo total de gas estaba en la región de 3000 sccm, que comprendiendo un 1 % de metano, un 1 % de argón, equilibrio de hidrógeno, con diborano (B_2H_6) añadido de tal manera que la relación de diborano a metano era del 0,06 %. La relación exacta entre diborano y metano requerida para conseguir una determinada resistividad es una función sensible a las condiciones de deposición exactas y, como sabrán los expertos en la técnica, puede variar sustancialmente entre sistemas de síntesis. El diborano se añadió con hidrógeno como diluyente, en este caso como 500 ppm de diborano en hidrógeno. El hidrógeno total en la mezcla de gases incluye el hidrógeno usado para diluir el diborano. La presión en la cámara durante la deposición fue de 18×10^3 Pa (140 Torr). La deposición continuó hasta que el espesor de la capa fue de aproximadamente 650 μm . Al interrumpir el proceso de deposición, la capa de diamante se retiró del sustrato de metal refractario en una sola pieza.

Después de la retirada del sistema de deposición, los espesores y las resistividades de los electrodos se determinaron sobre una matriz de 17 puntos. Un punto estaba situado en el centro de la oblea, ocho puntos estaban equidistantes alrededor de un círculo de radio de 31 mm centrado en el centro de la oblea, y ocho puntos estaban equidistantes alrededor de un círculo de radio de 62 mm centrado en el centro de la oblea. Para una oblea, dada como ejemplo típico, los espesores (en μm) medidos fueron 722, 686, 688, 698, 685, 681, 683, 681, 692, 577, 564, 593, 608, 596, 601, 604 y 601, con un espesor medio de 645 μm , un espesor máximo de 722 μm (11,9 % por encima del valor medio) y un espesor mínimo de 564 μm (12,6 % por debajo del valor medio).

Las resistencias medidas en las mismas posiciones, valores (en $\text{m}\Omega$), fueron de 132, 208, 191, 177, 187, 204, 213, 217, 199, 167, 163, 195, 197, 207, 245, 240 y 233. Estos se convirtieron en valores de resistividad (en Ωcm) de 0,0429, 0,0642, 0,0591, 0,0556, 0,0576, 0,0625, 0,0653, 0,0665, 0,0620, 0,0434, 0,0414, 0,0520, 0,0539, 0,0555, 0,0663, 0,0652 y 0,0630, dando un valor medio de 0,0574 Ωcm , un valor máximo de resistividad de 0,0665 Ωcm (15,9 % por encima de la media) y un valor mínimo de resistividad de 0,0414 Ωcm (27,9 % por debajo de la media).

Los datos de resistividad para los diez electrodos restantes se muestran en las tablas siguientes.

ES 2 638 115 T3

Funcionamiento		1			2			3		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
Punto	17	675	223	0,0682	601	233	0,0635	725	154	0,0506
	16	640	235	0,0682	604	240	0,0657	710	174	0,0560
	15	636	231	0,0666	601	245	0,0667	670	201	0,0610
	14	641	286	0,0831	596	207	0,0559	689	223	0,0696
	13	651	262	0,0773	608	197	0,0543	674	203	0,0620
	12	658	226	0,0674	593	195	0,0524	665	180	0,0543
	11	678	209	0,0642	567	163	0,0419	683	161	0,0498
	10	670	204	0,0619	577	167	0,0437	691	132	0,0413
	9	754	167	0,0571	692	199	0,0624	780	155	0,0548
	8	748	171	0,0580	681	217	0,0670	780	154	0,0544
	7	743	185	0,0623	683	213	0,0659	778	167	0,0589
	6	742	199	0,0669	681	204	0,0630	775	179	0,0629
	5	734	198	0,0659	685	187	0,0581	774	199	0,0698
	4	744	199	0,0671	698	177	0,0560	763	199	0,0688
	3	749	186	0,0631	688	191	0,0596	769	175	0,0610
	2	739	160	0,0536	686	208	0,0647	766	189	0,0656
	1	770	122	0,0426	722	132	0,0432	796	109	0,0393
Promedio		704		0,0643	645		0,0579	735		0,0577
Máximo		770		0,0831	722		0,0670	796		0,0698
Máximo	% desviación	9,3		29,2	12,0		15,7	8,4		21,1
		636		0,0426	567		0,0419	665		0,0393
Mínimo	% desviación	9,7		33,8	12,1		27,6	9,5		31,8

Funcionamiento		4			5			6		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
Punto	17	662	222	0,0666	513	188	0,0437	717	206	0,0669
	16	647	214	0,0628	525	241	0,0573	677	208	0,0638
	15	654	261	0,0774	489	251	0,0556	651	209	0,0617
	14	642	227	0,0661	492	265	0,0591	675	296	0,0906
	13	634	209	0,0601	506	313	0,0718	676	254	0,0778
	12	623	269	0,0760	478	274	0,0594	680	220	0,0678
	11	613	258	0,0717	498	278	0,0627	671	189	0,0575
	10	647	220	0,0645	506	225	0,0516	683	169	0,0523
	9	736	298	0,0994	565	205	0,0525	774	150	0,0526
	8	732	297	0,0985	573	204	0,0530	765	150	0,0520
	7	730	301	0,0996	568	218	0,0561	757	171	0,0587
	6	728	299	0,0987	551	245	0,0612	764	189	0,0654
	5	728	294	0,0970	562	277	0,0706	758	196	0,0673
	4	731	288	0,0954	557	290	0,0732	758	172	0,0591
	3	730	290	0,0960	561	261	0,0664	762	165	0,0570
	2	741	310	0,1041	561	261	0,0664	752	150	0,0511
	1	777	212	0,0747	581	151	0,0398	778	110	0,0388
Promedio		691		0,0828	534		0,0585	723		0,0612
Máximo		777		0,1041	581		0,0732	778		0,0906
Máximo	% desviación	12,4		25,7	8,7		25,1	7,5		48,0
		613		0,0601	478		0,0398	651		0,0388
Mínimo	% desviación	11,3		27,5	10,6		32,1	10,0		36,6

Funcionamiento		7			8			9		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
Punto	17	601	233	0,0635	565	300	0,0768	750	153	0,0520
	16	604	240	0,0657	534	310	0,0750	744	158	0,0533
	15	601	245	0,0667	538	307	0,0749	737	149	0,0498
	14	596	207	0,0559	547	357	0,0885	721	140	0,0457
	13	608	197	0,0543	536	312	0,0758	737	135	0,0451
	12	593	195	0,0524	553	266	0,0667	744	130	0,0438
	11	564	163	0,0417	566	290	0,0744	706	109	0,0349
	10	577	167	0,0437	565	252	0,0645	728	128	0,0422
	9	692	199	0,0624	623	227	0,0641	835	131	0,0496
	8	681	217	0,0670	615	244	0,0680	833	136	0,0513
	7	683	213	0,0659	632	275	0,0788	847	135	0,0518
	6	681	204	0,0630	631	294	0,0841	847	124	0,0476
	5	685	187	0,0581	619	267	0,0749	859	114	0,0444
	4	698	177	0,0560	618	245	0,0686	848	122	0,0469
	3	688	191	0,0596	619	214	0,0600	849	108	0,0416
	2	686	208	0,0647	622	220	0,0620	851	115	0,0444
	1	722	132	0,0432	642	147	0,0428	875	79	0,0313
Promedio		645		0,0579	590		0,0706	795		0,0456
Máximo		722		0,0670	642		0,0885	875		0,0533
	% desviación	12,0		15,8	8,9		25,4	10,1		16,8
Mínimo		564		0,0417	534		0,0428	706		0,0313
	% desviación	12,5		28,0	9,4		39,4	11,2		31,3

Funcionamiento		10		
		A	B	C
Punto	17	637	290	0,0837
	16	597	286	0,0774
	15	596	267	0,0721
	14	591	305	0,0817
	13	582	248	0,0654
	12	586	241	0,0640
	11	592	254	0,0682
	10	609	234	0,0646
	9	693	213	0,0669
	8	677	234	0,0718
	7	677	236	0,0724
	6	680	245	0,0755
	5	677	242	0,0743
	4	673	243	0,0741
	3	670	227	0,0689
	2	676	225	0,0689
	1	704	135	0,0431
Promedio		642		0,0702
Máximo		704		0,0837
	% desviación	9,6		19,3
Mínimo		582		0,0431
	% desviación	9,4		38,6

En el que en las tablas de datos:

- 5 A = Espesor en μm
 B = Resistencia en $\text{m}\Omega$
 C = Resistividad en Ωcm .

Después de que se hicieron las mediciones de espesor y resistividad, los bordes de las obleas crecidas se recortaron por láser usando un láser Nd:YAG de 1,06 μm para dar electrodos de 138 mm de diámetro. Los electrodos producidos tenían una concentración media de boro de aproximadamente 3×10^{20} átomos/ cm^3 .

10

Estos electrodos se utilizaron entonces como electrodos bipolares en un reactor de acuerdo con la presente invención para procesar aguas residuales.

Ejemplo 2

Se utilizaron cinco electrodos, fabricados de acuerdo con el Ejemplo 1, como electrodos bipolares de autopolarización en un reactor. Se utilizaron dos electrodos similares, adaptados para permitir que se les hicieran conexiones eléctricas, como ánodo terminal y cátodo en la célula. Los electrodos bipolares se montaron en soportes de polimetilmetacrilato (también denominados "acrílicos") que encajaban en un alojamiento del reactor. El ánodo y el cátodo se montaron en soportes ligeramente diferentes con juntas de polímero blando (silicona) para evitar la exposición de las conexiones eléctricas al líquido que se electroliza. Los soportes permiten mantener la separación de los electrodos en aproximadamente 20 mm. La célula electroquímica consistió en un ánodo, un cátodo y cinco electrodos bipolares dentro del reactor. La diferencia de potencial requerida entre cada par de electrodos adyacentes es de aproximadamente 5 V y, por lo tanto, el ánodo y el cátodo se conectaron a una fuente de corriente continua (cc) capaz de suministrar altas corrientes a una tensión de aproximadamente 30 V. Durante la operación, la célula funcionó a una densidad de corriente de aproximadamente 0,5 A/cm², equivalente a una corriente total de aproximadamente 75 A.

El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era anódico de 663 cm². El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era catódico de 663 cm². El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era anódico o catódico de 1.326 cm².

La célula se usó para tratar una mezcla de especies químicas incluyendo agua, ácido sulfúrico y compuestos orgánicos solubles en agua, tales como acetona y otras cetonas, ésteres y compuestos a base de fenol. La concentración total de compuestos orgánicos en la solución fue de aproximadamente 25 g/dm³. El volumen total de líquido a tratar era de 500 dm³.

El líquido se bombeó alrededor de la célula de una manera de serpentina, de tal manera que pasó todos los electrodos y los electrodos fueron sumergidos continuamente mediante el líquido. El caudal a través de la bomba era de aproximadamente 80 dm³/min. El caudal a través del reactor por electrodo bipolar fue de 80 dm³/min.

La temperatura del líquido durante la operación de la célula estaba entre 40 °C y 50 °C.

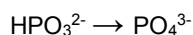
Los compuestos orgánicos en el electrolito se oxidaron directamente en la célula en especies inorgánicas simples, tales como agua, dióxido de carbono y nitrógeno. Después de 60 minutos de operación, la concentración de fenol se había reducido hasta aproximadamente el 60 % de la concentración inicial. Otros 60 minutos de operación redujeron aún más la concentración de fenol hasta aproximadamente el 30 % de la concentración inicial.

Ejemplo 3

Se preparó una serie de 21 electrodos de diamante dopados con boro de 138 mm de diámetro, como se describe en el Ejemplo 1. Los electrodos se utilizan en un reactor similar al utilizado en el Ejemplo 2, excepto que la célula contenía 21 electrodos bipolares en lugar de 5. El reactor contenía también un ánodo y un cátodo como en el ejemplo anterior. El patrón de flujo era un patrón de flujo paralelo.

El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era anódico de aproximadamente 5.574 cm². El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era catódico de aproximadamente 5.574 cm². El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era anódico o catódico de aproximadamente 11.144 cm².

La célula se usó para tratar desechos consistentes en agua que contenía iones de fosfito. El procedimiento electroquímico deseado es oxidar los iones fosfito a iones de fosfato, que pueden precipitarse posteriormente, de acuerdo con la reacción:



Se trató un total de 1,5 m³ de efluente basado en agua con una concentración inicial de HPO₃²⁻ de 10.080 ppm. La densidad de corriente para la célula era de 1,3-1,4 A/cm² que requería una tensión de aproximadamente 110 V. El efluente se bombeó a través de la célula a una velocidad de aproximadamente 630 dm³/min (~38 m³/h). La célula funcionó durante 2 horas y durante este periodo la concentración de HPO₃²⁻ se redujo a 150 ppm. Después de otras 2 horas de operación, la concentración de HPO₃²⁻ se redujo adicionalmente a 114 ppm.

El caudal a través de la célula era de aproximadamente 30 dm³/min por electrodo bipolar.

El proceso de tratamiento representa una reducción de la concentración de fosfito del 98,5 %.

Ejemplo 4

5 Se prepararon tres electrodos de diamante dopados con boro de 138 mm de diámetro, como se describe en el Ejemplo 1. Los electrodos se usaron en un reactor similar al Ejemplo 2, excepto que el reactor contenía tres electrodos bipolares en lugar de cinco. El patrón de flujo era un patrón de flujo paralelo con un intersticio entre electrodos de 3 mm.

El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era anódico de aproximadamente 398 cm². El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era catódico de aproximadamente 398 cm². El reactor fue operado con un área total de electrodo bipolar que era anódico o catódico de aproximadamente 796 cm².

10 La célula se usó para tratar el lixiviado de vertedero que contenía muchos compuestos diferentes y en gran parte no identificados. El lixiviado se caracterizó por tener un nivel de demanda química de oxígeno (COD) de aproximadamente 1000 mg/dm³ y un contenido de amoníaco (NH₃) de aproximadamente 1000 mg/dm³. Se trató un total de 10 dm³ de efluente a una densidad de corriente de aproximadamente 1500 Am⁻², el efluente se recicló y se pasó a través de la célula a una velocidad de aproximadamente 12 dm³/min (~ 0,72 m³/hora). Después de 4 horas, tanto el nivel de COD como el nivel de NH₃ se habían reducido a menos de 200 mg/dm³. La energía total requerida
15 para realizar esta reducción fue de 3 kWh.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor que comprende un ánodo, un cátodo y al menos un electrodo bipolar que tiene una primera y segunda superficies de trabajo principales situadas entre los mismos, en el que el al menos un electrodo bipolar es un electrodo de diamante sólido en lugar de un electrodo recubierto de diamante, estando el electrodo de diamante sólido formado de diamante dopado con boro, teniendo el diamante dopado con boro una resistividad eléctrica de 1 MΩcm o menor, y en el que la concentración media de dopante de boro en una región de al menos una de las superficies de trabajo principales a una profundidad de 50 nm es de al menos 8×10^{19} átomos/cm³.
2. Un reactor de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el dopante de boro se dispersa uniformemente en todo el electrodo bipolar de diamante dopado con boro.
3. Un reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un electrodo bipolar tiene una resistividad eléctrica en el intervalo de 0,005 Ωcm a 0,50 Ωcm.
4. Un reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un electrodo bipolar es un disco plano.
5. Un reactor de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el al menos un electrodo bipolar tiene un espesor en el intervalo de 0,2 mm a 2 mm.
6. Un reactor de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el al menos un electrodo bipolar tiene una superficie de trabajo principal que tiene un área de al menos 10 cm².
7. Un reactor de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el al menos un electrodo bipolar tiene una vida útil operativa de $0,2 \times 10^6$ Ah/m² o más.
8. Un procedimiento de tratamiento de un fluido, en el que el fluido a tratar se hace pasar a través de un reactor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el fluido a tratar es agua residual y en el que se aplica una densidad de corriente de al menos 1000 A/m² a los electrodos y se aplica una diferencia de potencial en el intervalo de 0,5 a 20 V entre cualquier ánodo y cátodo adyacente.

25

FIG. 1a

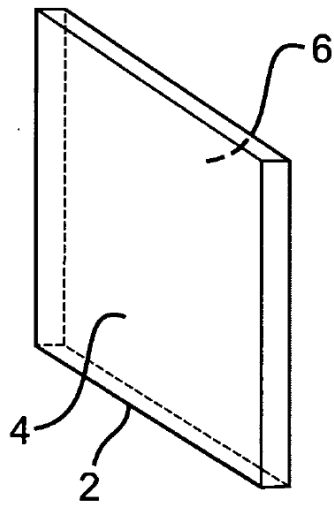


FIG. 1b

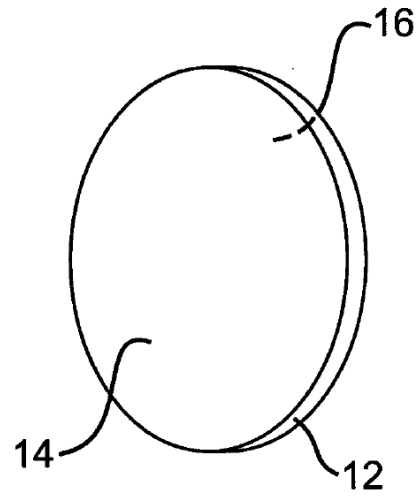


FIG. 2

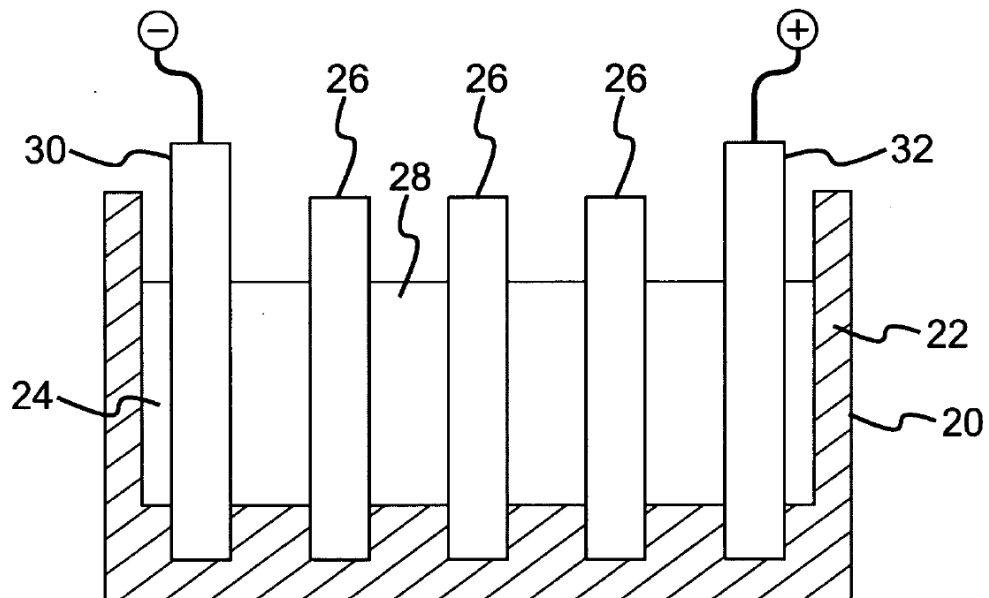


FIG. 3

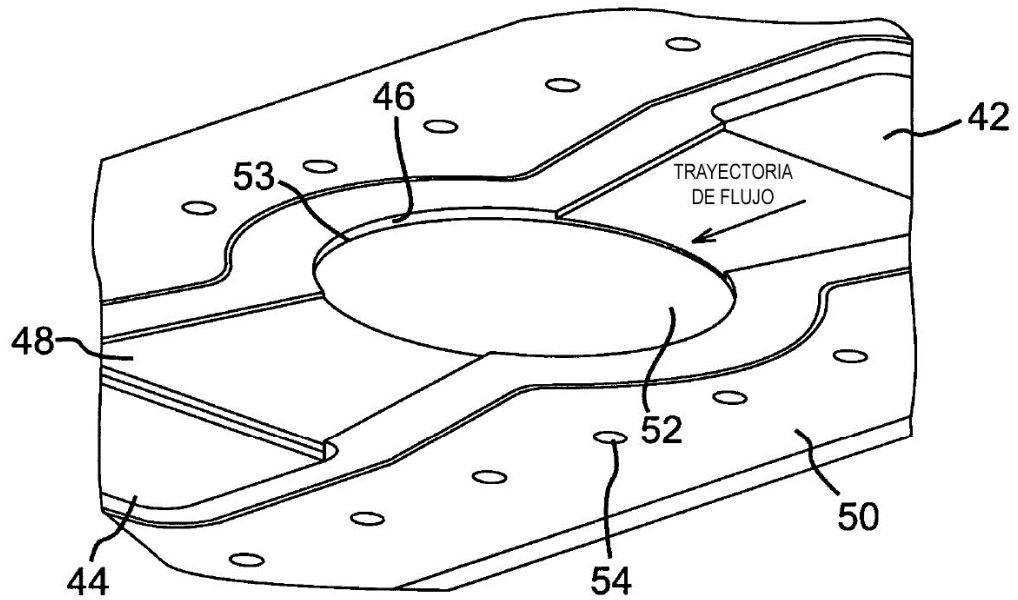


FIG. 4

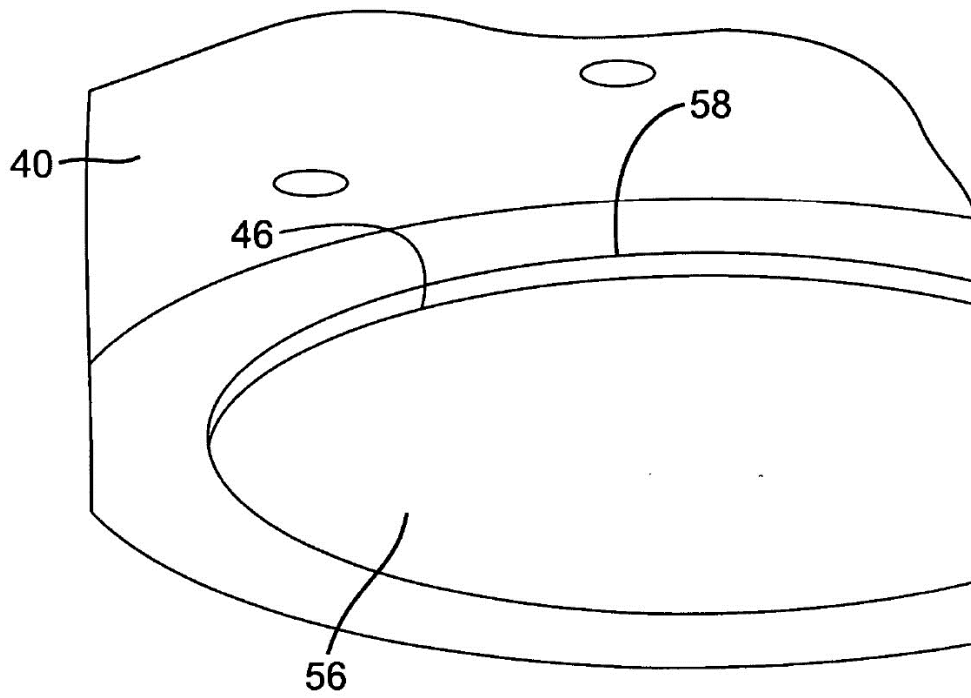


FIG. 5

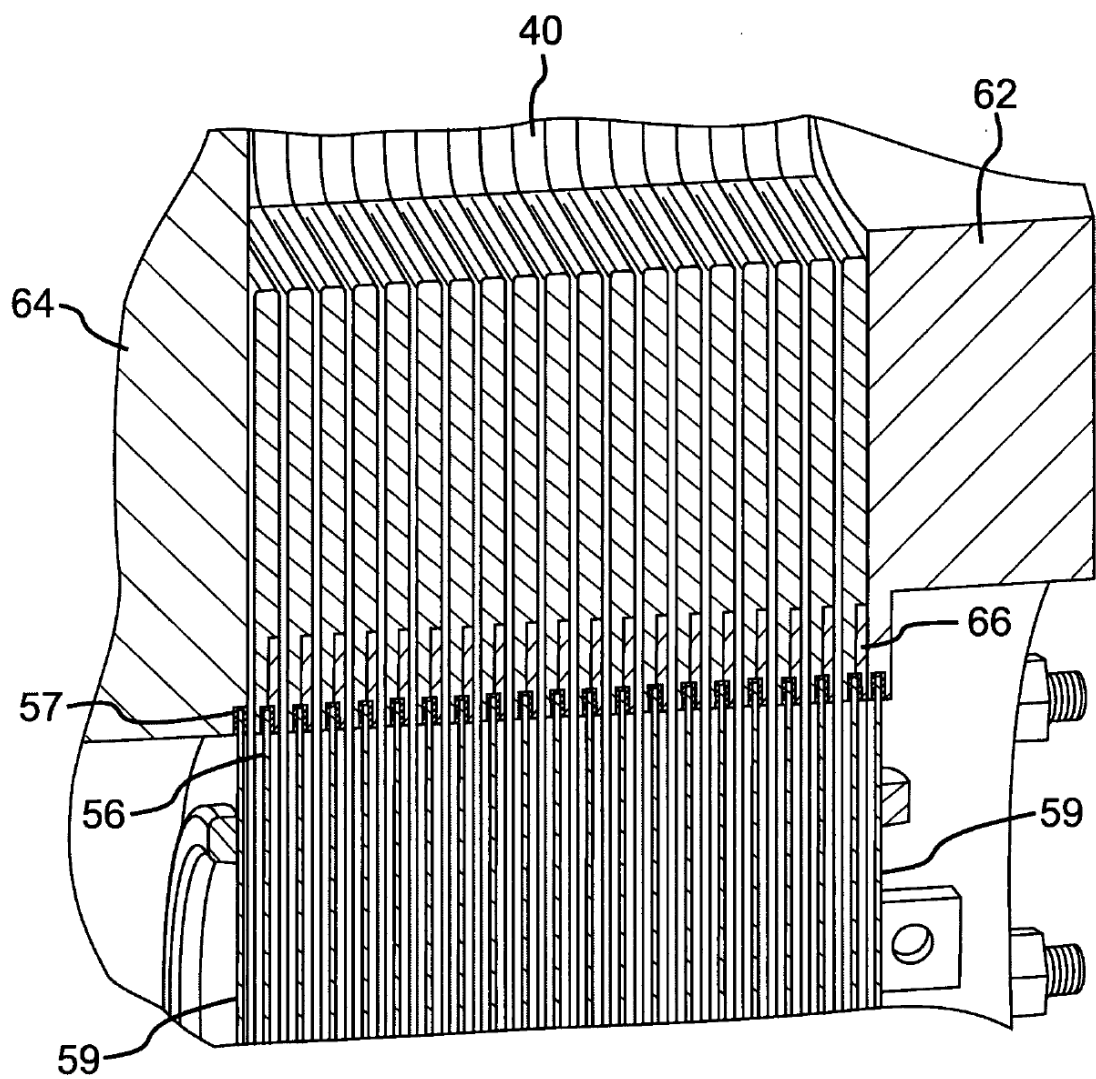


FIG. 6

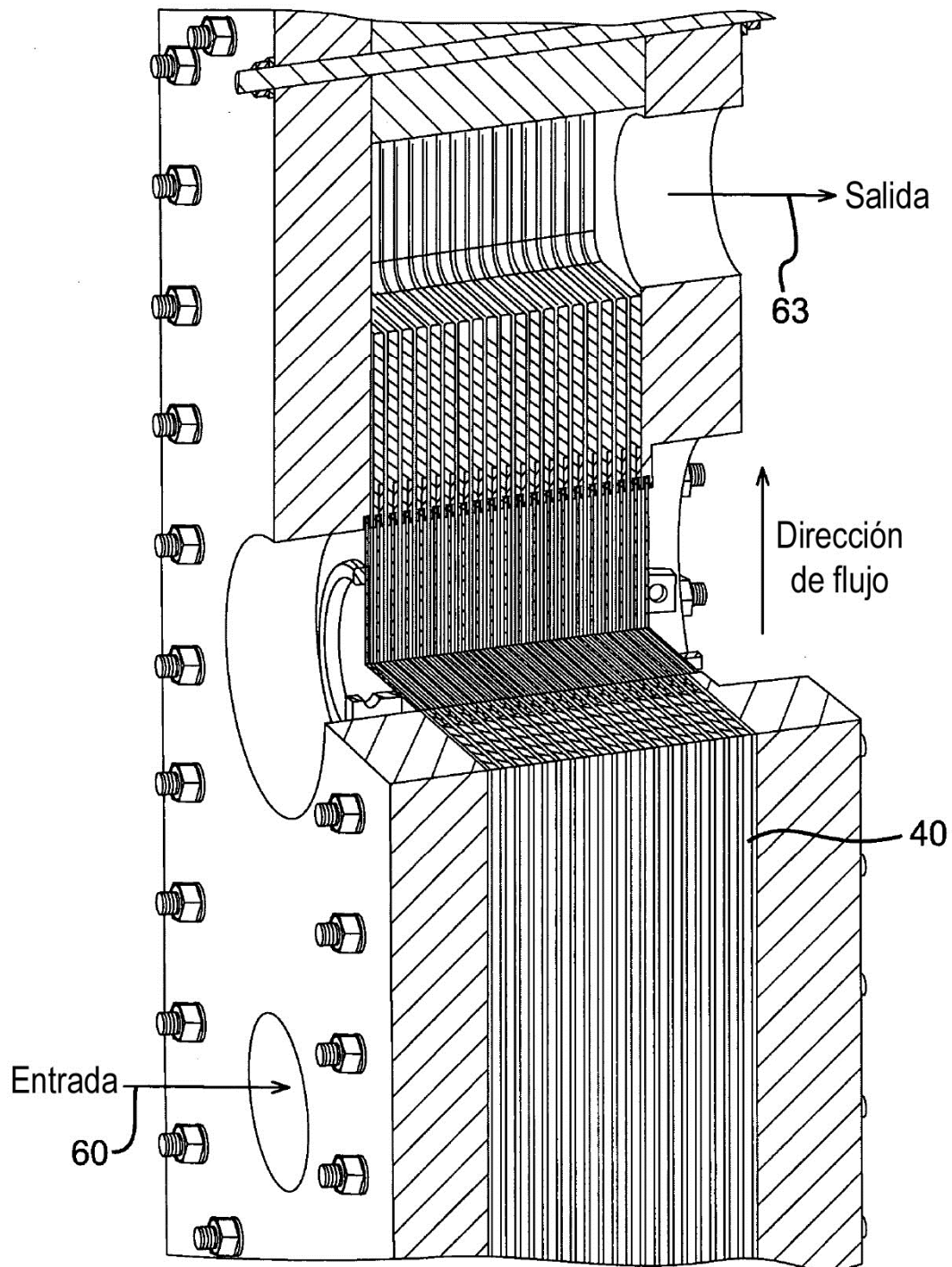


FIG. 7

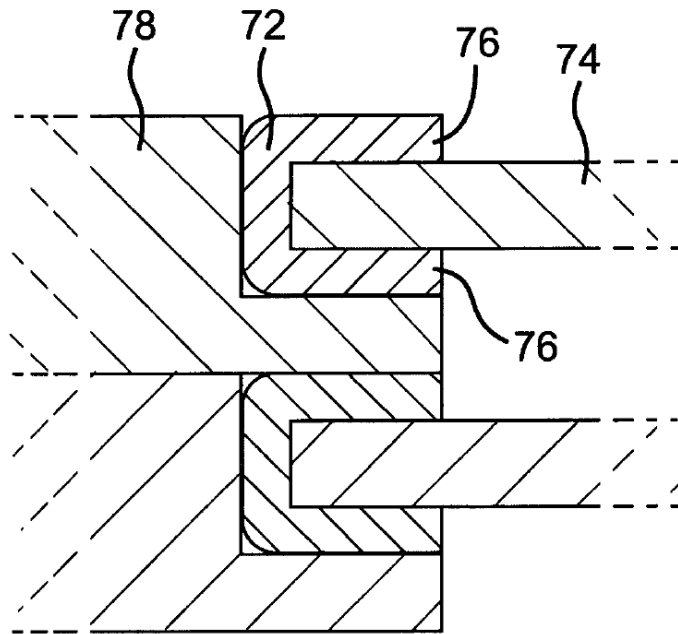


FIG. 8

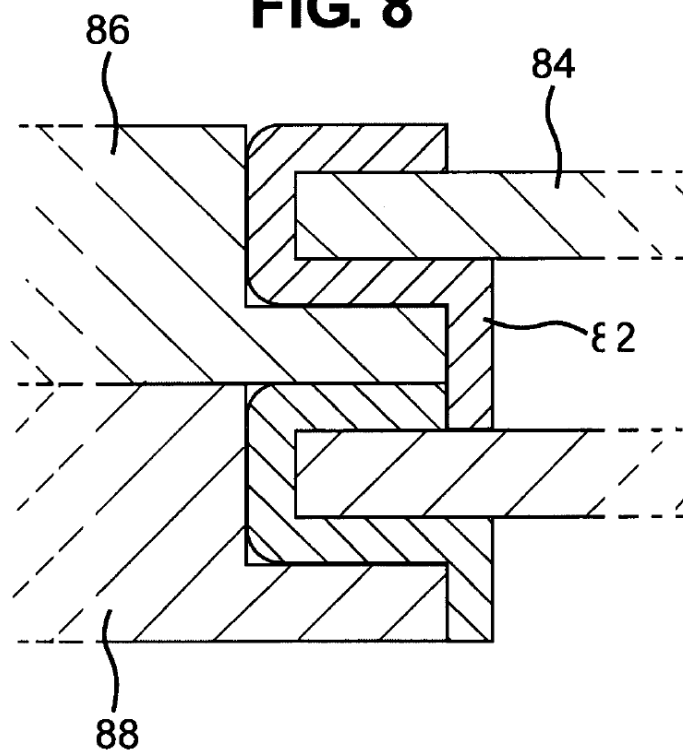


FIG. 9

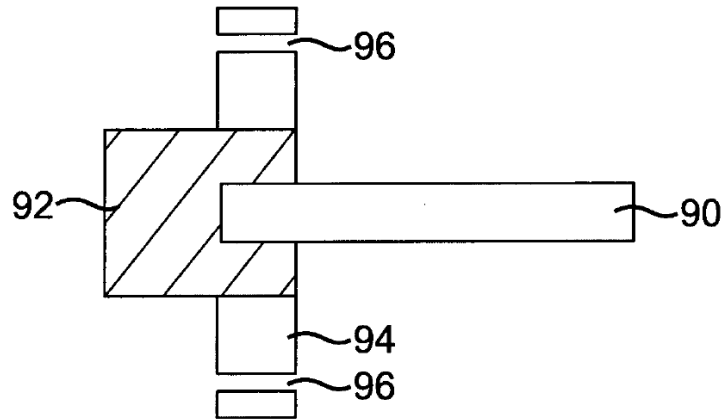


FIG. 10

