

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 706**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2014 PCT/EP2014/053491**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO2014131713**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2014 E 14706042 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2961696**

54 Título: **Célula de microelectrodos de lámina así como su uso**

30 Prioridad:

27.02.2013 EP 13156886

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 1

51373 Leverkusen, DE y

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)

72 Inventor/es:

ASSMANN, JENS;

LEONHÄUSER, JOHANNES;

GÖRTZ, IVONNE;

RÄMSCH, CHRISTIAN y

HERBSTTRITT, FRANK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 617 706 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

Célula de microelectrodos de lámina así como su uso

La invención se refiere a una célula electrolítica para el tratamiento especialmente eficaz de aguas residuales cargadas con sustancias orgánicas mediante degradación electrooxidativa de los componentes de las aguas residuales que contribuyen a la demanda química de oxígeno.

Un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales cargadas con sustancias orgánicas consiste en someter las aguas residuales en una célula electrolítica, equipada con ánodos con un sobrepotencial elevado para la formación de oxígeno, a una corriente eléctrica. A partir de una cierta diferencia de potencial entre los electrodos tiene lugar en el ánodo una oxidación gradual de los componentes orgánicos disueltos del electrolito (aguas residuales), pudiendo desarrollarse la misma, en función de la elección del material de ánodo y dado el caso otras condiciones de procedimiento, directamente o a través de especies reactivas intermediarias. Como materiales de electrodo adecuados para ello se conoce, por ejemplo, platino sobre tantalio, niobio y/o titanio, diversos óxidos metálicos como por ejemplo PbO_2 , IrO_2 o SnO_2 u óxidos mixtos de Ta/Ir, Ta/Pt, Ta/Pd o Ta/Rh (por ejemplo DE 44 26 901 A1) o de lo contrario materiales basados en carbono como carbono vítreo o diamante eléctricamente conductor, en cada caso sobre soportes metálicos o grafito.

Como material de ánodo especialmente adecuado para la degradación electrooxidativa de contaminantes orgánicos ha resultado ser eficaz diamante hecho conductor mediante dopado con boro (BDD) (por ejemplo EP 0 659 691 B1 o DE 197 08 296 A1), que se aplica por ejemplo mediante procedimiento de CVD asistida por plasma en capas microcristalinas sobre sustratos adecuados (por ejemplo Nb, Ta, Mo, Ti, Si o carbono vítreo). Estas capas de diamante se caracterizan, frente a otros materiales de ánodo conocidos hasta la fecha, por una sobretensión especialmente alta para la generación de oxígenos elementales, una alta resistencia química (también frente a la lixiviación), una tendencia claramente reducida a la formación de deposiciones molestas sobre la superficie de electrodo así como una alta polarizabilidad de la capa límite con el electrolito (cf. M. Panizza y G. Cerisola, "Application of diamond electrodes to electrochemical processes" en *Electrochimica Acta* 51 (2005) 191-199).

Debido a la sobretensión de oxígeno muy alta es posible aplicar a ánodos BDD una tensión suficientemente alta para formar en su superficie en el electrolito radicales hidroxilo ($OH\cdot$) que actúan como medio de oxidación sumamente intenso y por tanto pueden romper una gran variedad de compuestos orgánicos disueltos en el electrolito y oxidarlos gradualmente. Con un periodo de acción suficientemente largo del procedimiento pueden mineralizarse de este modo casi por completo la mayor parte de compuestos orgánicos solubles en agua al menos en trazas y hacerlos así inocuos. Siempre que no aparezcan efectos de saturación, la formación de los radicales hidroxilo se produce a este respecto prácticamente de manera estequiométrica, es decir con cada electrón tomado del ánodo se forma a partir de una molécula de agua del electrolito un radical hidroxilo, que a continuación puede provocar, como especie reactiva intermediaria, la oxidación de una molécula oxidable disuelta en el electrolito.

El procedimiento presenta por ello, en principio, una alta eficiencia de corriente - en condiciones adecuadas esta se sitúa realmente en prácticamente el 100%. Sin embargo, se ve limitado por la vida útil sumamente corta de los radicales hidroxilo: si se desintegran antes de haber interactuado con una especie oxidable en el electrolito se pierde irrevocablemente su potencial de oxidación y disminuye la eficiencia de corriente. La corta vida útil lleva asociado un alcance local extremadamente reducido de los radicales hidroxilo, con lo cual estos están localizados en la práctica por completo en la superficie de ánodo. Una conversión completa de los radicales hidroxilo formados electrolíticamente en el sentido de una reacción posterior con especies oxidables procedentes del electrolito solo se produce por consiguiente cuando estas últimas están presentes en una concentración suficiente en la superficie de ánodo. Dado que durante el tratamiento electrolítico de aguas residuales se descomponen permanentemente especies oxidables en el entorno inmediato de la superficie de los electrodos, se establece aquí en poco tiempo una concentración de equilibrio que disminuye constantemente en el transcurso del procedimiento, para un volumen de electrolito total delimitado, la cual viene determinada por la velocidad - dependiente de la corriente - de la degradación de especies oxidables por un lado y su aflujo debido a un transporte de masa convectivo y difusivo por otro lado, y en cualquier caso se sitúa por debajo de la concentración media en el volumen del electrolito. En cuanto la afluencia de especies oxidables respecto al ánodo se vuelve inferior a la nueva formación - provocada por la corriente - de radicales hidroxilo, una parte de estos se desintegra sin aprovechar y descienden la eficiencia de corriente del procedimiento así como la tasa de degradación - inicialmente constante. Dado que el transporte de masa a partir del volumen del electrolito hacia la superficie de ánodo siempre es, en última instancia, de naturaleza difusiva, este estado surge, con una geometría de célula dada y condiciones de flujo dadas, siempre al pasar por debajo de una determinada concentración, proporcional a la densidad de corriente, de especies oxidables en el volumen del electrolito.

Por tanto, si desea tratarse una cantidad dada de aguas residuales en un tiempo delimitado hasta una concentración residual predefinida de contaminantes oxidables, se requiere proporcionar, para propiedades de transporte de masa dadas de la célula, además de una elección apropiada de la corriente de trabajo, una cierta superficie de ánodo mínima. Dado que en particular los electrodos de diamante dopados con boro conllevan costes de inversión notablemente altos por superficie, es aconsejable por motivos económicos mantener esta superficie de ánodo necesaria lo más pequeña posible mediante optimización del transporte de masa en la célula y posibilitar así el

funcionamiento con altas densidades de corriente para una eficiencia de corriente aun así alta.

Para representar cuantitativamente las relaciones resulta práctico introducir como medida de la concentración de especies oxidables, es decir del grado de contaminante de unas aguas residuales con sustancias oxidables, la demanda química de oxígeno (DQO), que indica la cantidad teórica de oxígeno que sería necesaria para oxidar por completo los contaminantes oxidables contenidos en las aguas residuales en determinadas condiciones (normalizadas). Las siguientes consideraciones cuantitativas se basan esencialmente en: M.A. Rodrigo et al., Modeling of Electrochemical Process for the Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants, en: C. Cominiellis and G. Chen (eds.), Electrochemistry for the Environment, Springer LLC (2010).

En el transcurso del tratamiento electroquímico, la concentración de sustancias oxidables en las aguas residuales aumenta y por tanto su DQO disminuye sucesivamente. Por encima de un valor límite DQO_{lim} - que depende de la célula y de sus relaciones de paso de flujo así como del comportamiento de difusión de las especies oxidables - la concentración de especies oxidables en el ánodo es siempre mayor que la de los radicales hidroxilo formados y la degradación se produce estequiométricamente con la carga introducida, para una corriente I constante, es decir lineal con el tiempo:

$$\frac{dDQO(t)}{dt} = -\frac{I \cdot V_R}{4F}$$

$F = 9,45 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ es en este caso la constante de Faraday y V_R indica el volumen del tanque de aguas residuales que se encuentra en tratamiento, que por regla general se hace circular repetidamente por medio de una bomba desde el depósito de reserva atravesando la célula electrolítica. Por debajo de DQO_{lim} , la afluencia de las especies oxidables procedentes del volumen del electrolito hacia el ánodo se vuelve determinante para la tasa de degradación, que a su vez es proporcional a la concentración de esta especie en el volumen de electrolito, por tanto:

$$\frac{dDQO(t)}{dt} = -\frac{I \cdot V_R}{4F} \cdot \frac{DQO(t)}{DQO_{lim}}$$

DQO_{lim} viene determinada en sí misma por la densidad de corriente $j = I/A$ (A = superficie de ánodo) y los coeficientes de transporte de masa k_m :

$$DQO_{lim} = \frac{I}{4F \cdot k_m \cdot A}$$

Con ello, el desarrollo temporal de la DQO por debajo de DQO_{lim} se vuelve finalmente independiente de la corriente de trabajo y la degradación - previamente lineal - pasa a ser exponencial, es decir que se vuelve cada vez más lenta:

$$DQO(t) = DQO_0 \cdot \exp\left(-\frac{k_m A}{V_R} \cdot t\right)$$

La eficiencia de corriente, es decir la relación de portador de carga utilizado para el pago con respecto al usado para la oxidación de las especies oxidables cae en este estado operativo constantemente a medida que disminuye la DQO restante:

$$ICE(t) = \frac{DQO(t)}{DQO_{lim}}$$

y la duración del procedimiento, partiendo de un valor inicial DQO_0 hasta un valor final DQO_{fin} , viene dada por:

$$t_{fin} = \left[\frac{DQO_0}{a \cdot I} + \frac{1}{k_m \cdot A} \cdot \ln\left(\frac{DQO_{lim}}{DQO_{fin}}\right) \right]$$

Para poder hacer funcionar un procedimiento de depuración de este tipo en el menor tiempo posible con la mayor eficiencia de corriente y, por tanto, energética posible hasta una concentración restante lo más baja posible de contaminantes oxidables, se requiere, por consiguiente, elegir el producto $k_m A$, constituido por coeficiente de transporte de masa y superficie de ánodo, suficientemente grande. Puesto que en particular los ánodos BDD son muy caros - por un lado debido al alto precio de los metales refractarios empleados preferentemente como sustrato (Nb, Ta, Mo) y por otro lado por la costosa producción del recubrimiento de diamante, es deseable ya por motivos

económicos optimizar tanto como sea posible el transporte de masa en la célula.

Hasta cierto grado es posible un aumento de k_m mediante el aumento del flujo volumétrico de electrolito a través de una célula dada. Así, en diferentes documentos del estado de la técnica se encuentran indicaciones a intervalos definidos de velocidad de paso o de fluido en las células (por ejemplo DE 37 05 956 C2, DE 43 30 518 A1 o DE 44 26 901 A1). A este modo de proceder se le imponen no obstante limitaciones económicas, dado que a medida que aumenta el flujo volumétrico se incrementa rápidamente la pérdida de presión en el sistema de circuito y por tanto también la demanda de potencia de la bomba de circulación. Junto a los mayores costes energéticos, se producen por tanto, a partir de un cierto punto, también costes de inversión incrementados para un sistema de tuberías de mayores dimensiones y para la tecnología de bombeo.

Otra posibilidad para mejorar la eficiencia de corriente del tratamiento electrooxidativo de aguas residuales, para valores de DQO bajos, consiste en añadir al electrolito determinadas sustancias que se convierten en el ánodo en fuertes agentes oxidantes intermediarios con una vida útil notablemente prolongada en comparación con los radicales hidroxilo. Si esta es suficientemente grande, las correspondientes especies pueden transportarse a su vez desde el ánodo al interior del volumen del electrolito y allí encargarse de procedimientos de oxidación adicionales (efecto mediador). Para ello ha resultado especialmente eficaz NaSO_4 , que se añade al electrolito habitualmente en concentraciones de unos pocos 1 g/l hasta algunos 10 g/l y se convierte en el procedimiento en peroxodisulfato con acción fuertemente oxidativa (por ejemplo DE 10 2005 006 214 A1). Además se consideran otros sulfatos (por ejemplo DE 44 26 901 A1) así como diversas otras sales que actúan como medio de oxidación fuerte (por ejemplo perclorato, hipoclorito - cf. DE 37 05 956 C2) como mediadores, que se añaden o bien en su forma oxidada o reducida al electrolito y se reducen en el procedimiento cíclicamente en el volumen del electrolito y vuelven a oxidarse en el ánodo. La acción de tales mediadores en el sentido de un aumento de la eficiencia de corriente para valores de DQO bajos es, no obstante, bastante limitada y tampoco puede incrementarse discrecionalmente mediante el aumento de la concentración de mediador. Además, la adición de sustancias adicionales a las aguas residuales tratadas, en particular de sales, que generalmente solo pueden volver a separarse con un gran esfuerzo, en muchas aplicaciones solo está permitido en una medida muy limitada y es en principio más bien indeseable.

Un enfoque especialmente oportuno para aumentar la eficiencia de corriente del tratamiento electrooxidativo de aguas residuales, para valores de DQO bajos, se encuentra, por tanto, en la optimización de la geometría de la célula o el guiado de la corriente - asociado a la misma - del electrolito en la célula, para intensificar el transporte de masa en particular en el ánodo mediante fracciones convectivas lo más fuertes posibles. El documento US 7 232 507 B2 describe a este respecto, por ejemplo, una disposición de ánodos y cátodos planos, apilados de manera alterna con películas aislantes a modo de red situadas entremedias, que están introducidos en una carcasa hermética a los fluidos y son atravesados por un flujo en paralelo a las superficies de electrodo. La configuración a modo de red o malla de los aislantes así como dado el caso uno de los electrodos se encarga, en este caso, de una desviación repetida del electrolito y por tanto de una transferencia de masa bastante intensa por toda la superficie de electrodo. Puede considerarse desventajoso, no obstante, en esta disposición la puesta en contacto interna bastante complicada de los electrodos. En particular todas las partes constituyentes - que entran en contacto con fluido - de la puesta en contacto del ánodo están sometidas, en el tratamiento electrooxidativo de aguas residuales, a una sollicitación a corrosión muy alta y deben fabricarse por tanto a partir de los mismos materiales - caros y en su mayoría difíciles de mecanizar (por ejemplo niobio) - utilizados también para los sustratos de ánodo.

Además se conocen disposiciones con electrodos que están diseñadas con estructuras a modo de nervios, resaltes o canales y alrededor o a través de las cuales pasa un flujo esencialmente a lo largo de su superficie. Ejemplos de ello se dan entre otros en los documentos DE 35 19 573 A1, DE 25 38 000 A1, DE 100 25 167 A1, JP 326 6 617 B2 o WO 2008 056 336 A1. También aquí se encargan desviaciones de corriente repetidas de una intensificación del transporte de masa, pero debido a los recorridos de fluido relativamente largos a través de la célula llevan a pérdidas de presión en ocasiones bastante elevadas. Además, la producción de estructuras a modo de relieve como por ejemplo surcos o nervios a partir de los materiales utilizados preferentemente para electrodos BDD es considerablemente complicada.

Para respetar el requisito de pérdidas de presión reducidas, se proponen además disposiciones en las que se apilan electrodos dotados de perforaciones que son atravesados por un flujo esencialmente en la dirección de la pila, es decir preferentemente en perpendicular a la superficie de electrodo. A este respecto se han descrito realizaciones con perforaciones geoméricamente indeterminadas, que están representadas o bien en general como permeables o penetrables (por ejemplo WO 2012 004 769 A1 o KR 10 2012 002 189 A1) o se describen por ejemplo como trenzado de alambre (DE 603 06 172 T2). Además se encuentran realizaciones con perforaciones geoméricamente definidas con precisión, al menos cualitativamente, tales como orificios o ranuras (DE 20 2005 003 720 U1), que o bien están dispuestas alineadas entre los planos de pila individuales (JP 2011 246 799) o bien no se indica explícitamente su posición relativa entre los planos de la pila y por tanto ha de considerarse que no están definidas con precisión (por ejemplo KR 101 080 227 B1). Como célula de referencia para la comparación de potencia con la célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención se utilizó, por ejemplo, una célula de laboratorio comercialmente disponible, que estaba constituida en el núcleo por una pila - atravesada por el flujo esencialmente a lo largo de la dirección de pila - de electrodos compuestos en cada caso por un bastidor anular y una chapa de metal desplegado soldada en su interior.

Mientras que una serie entera de formas de sustrato generalmente de poro fino como por ejemplo trenzados de alambre, fritas de sinterizado o espumas metálicas no pueden recubrirse, o solo con gran dificultad, de manera estable con BDD, las disposiciones de electrodos con perforaciones definidas, aunque alineadas en la dirección de corriente principal, presentan desde un principio propiedades transporte de masa poco favorables. Frente a esto, aunque en disposiciones con posicionamiento mutuo no definido de las perforaciones de electrodo dentro de la pila de electrodos puede contarse con un cierto desfase de las perforaciones, generalmente aleatorio y conveniente para el transporte de masa, en planos adyacentes dentro de la pila de electrodos, sin embargo el potencial de tales geometrías para la intensificación del transporte de masas se aprovecha con mucho solo de manera insuficiente, siempre que no se definan de manera lógica la forma, tamaño y posicionamiento mutuo de las perforaciones tanto dentro de los electrodos como en relación con los electrodos adyacentes.

El objetivo en el que se basa la invención consistía por tanto en desarrollar una célula de paso para la depuración electrooxidativa de aguas residuales por medio de electrodos recubiertos con diamante conductor, la cual, debido a su geometría, presenta una transferencia de masa del electrolito a los electrodos (en particular al ánodo) notablemente mejorada con respecto a las células convencionales. La célula debería exhibir además una estructura fácil y económica de realizar, una pérdida de presión baja y una alta estabilidad, en particular frente a la corrosión que aparece en funcionamiento.

El objetivo se resuelve, sorprendentemente, mediante una célula electrolítica, que comprende al menos una entrada y al menos una salida para el electrolito, que comprende además varios electrodos planos, dotados de aberturas que pueden atravesarse por un flujo, de los que al menos uno está configurado mediante recubrimiento funcional como ánodo con un sobrepotencial aumentado en comparación con el electrodo estándar de hidrógeno para la formación de oxígeno y al menos otro como contraelectrodo (cátodo), los cuales forman, dispuestos en orden alterno o alterno por parejas por lo que respecta a su polaridad, una pila, que comprende además varios elementos de bastidor, que están dispuestos en cada caso individualmente entre electrodos adyacentes, encargándose los elementos de bastidor al mismo tiempo de un aislamiento eléctrico mutuo, una estanqueidad a los fluidos mutua así como de una separación mutua definida de los electrodos en cada caso contiguos y estando incorporada la pila de electrodos así formada entre la entrada y la salida de tal manera que se forma un trayecto electrolítico hermético a los fluidos con respecto al entorno, que puede atravesarse por un flujo de la entrada hasta la salida atravesando la pila de electrodos, caracterizada porque

- electrodos adyacentes tienen una separación mutua de no más de 0,5 mm,
- las aberturas que pueden atravesarse por un flujo en los electrodos están configuradas como ranuras o series de ranuras que discurren en paralelo entre sí y que abren los electrodos esencialmente en perpendicular a su superficie, exhibiendo las ranuras individuales una anchura de no más de 1 mm y una longitud de al menos tres veces la anchura y situándose unas respecto a otras con una separación perpendicular a su extensión máxima de al menos dos veces la anchura de ranura y
- las ranuras o series de ranuras en electrodos adyacentes discurren en cada caso en paralelo entre sí y están dispuestas desplazadas entre sí de manera definida en perpendicular a la extensión máxima de las ranuras o series de ranuras de manera que la distancia de una serie de ranuras en un electrodo con respecto a cada serie de ranuras inmediatamente adyacente en los electrodos inmediatamente adyacentes varía en no más del 25 %.

El objeto de la invención es por tanto una célula electrolítica de este tipo, que se denomina en lo sucesivo también como célula de microelectrodos de lámina.

La ventaja esencial de la célula electrolítica de acuerdo con la invención con respecto al estado de la técnica radica en que la geometría definida y la orientación mutua de las perforaciones en los electrodos llevan a un elevado coeficiente de transporte de masa par pérdidas de presión relativamente reducidas.

Mediante la combinación concreta de otros rasgos distintivos, conocidos en parte en detalle, se obtienen como ventajas adicionales de la célula electrolítica de acuerdo con la invención, con respecto a la mayor parte del estado de la técnica, que

- los electrodos o sustratos de electrodo planos, dotados de aberturas que pueden atravesarse por un flujo, pueden fabricarse de manera sencilla y económica mediante procedimientos de separación bidimensional como por ejemplo corte láser o por chorro de agua a partir de productos semielaborados comercialmente disponibles con facilidad tales como hojas o chapas y dotarse, mediante procedimientos disponibles, de recubrimientos de superficie estables y homogéneos (por ejemplo BDD),
- puede tener lugar una puesta en contacto de los electrodos, por ejemplo mediante pestañas de contacto formadas o colocadas en su borde, fuera de la zona de conducción de fluido y por tanto sometida al ataque de corrosión por el electrolito,
- la elevada integración funcional (separador, aislamiento eléctrico, estanqueidad a fluidos) de los elementos de bastidor compuestos por uno o unos pocos componentes individuales posibilita una estructura de célula muy fácil y por tanto también económica de realizar y en particular

Los electrodos configurados como ánodos están dotados normalmente de una capa de superficie aplicada de manera controlada, las cuales presentan al usarse con electrolito preferentemente acuoso una sobretensión especialmente elevada para la generación de oxígeno y favorecen de manera ideal la generación electrolítica de radicales hidroxilo. Ha demostrado ser eficaces en este contexto recubrimientos con determinados óxidos metálicos tales como PbO₂, IrO₂ o SnO₂ u óxidos mixtos de Ta/Ir, Ta/Pt, Ta/Pd o Ta/Rh así como materiales basados en carbono tales como carbono vítreo, carbono tipo diamante (DLC) eléctricamente conductor o diamante eléctricamente conductor. Preferentemente se utilizan, no obstante, recubrimientos con diamante eléctricamente conductor, en particular con diamante dopado con boro (BDD), adoptando el grosor de capa preferentemente valores de 1 mm a 5 mm. Para la aplicación del recubrimiento son posibles en principio todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia y apropiados para ello; en el caso de capas de diamante eléctricamente conductoras estos son, por ejemplo, procedimientos CVD (deposición química en fase de vapor) asistida por plasma.

Siempre que la célula contenga más de un ánodo y más de un cátodo, estos están dispuestos dentro de la pila de electrodos en la célula o bien de manera alterna ("ACAC") o bien de manera alterna por parejas ("AACCAACC", "ACCACC" o "ACAAC"), aunque preferentemente de manera alterna. Mientras que los electrodos configurados como cátodos en la célula pueden estar fabricados en principio a partir de cualquier material eléctricamente conductor, que sea apto para las cargas mecánicas, químicas y térmicas en el funcionamiento - preferentemente se utilizan aquí, por ejemplo, aceros finos, cobre, aluminio así como sus aleaciones o también grafito, dado el caso también aleaciones a base de níquel -, para los electrodos configurados como ánodos ha de seleccionarse un material de base que vaya más allá de estos requisitos, en particular representa un sustrato apropiado para el recubrimiento funcional (electrocatalíticamente activo) del electrodo y apto para las sollicitaciones de corrosión electroquímicas especialmente elevadas en funcionamiento también cuando el recubrimiento presenta daños o fugas puntuales que tienen como consecuencia un contacto directo del sustrato de electrodo con el electrolito. La idoneidad como sustrato para el recubrimiento de superficie incluye, a este respecto, entre otras cosas, la compatibilidad del material con las condiciones del procedimiento de recubrimiento, una coincidencia lo mejor posible del coeficiente de dilatación térmica con el del recubrimiento, una buena adherencia del recubrimiento, interdifusión reducida o controlable entre material de base y de capa y dado el caso aquellas propiedades de superficie específicas que puedan influir positivamente en el comportamiento de separación o crecimiento del recubrimiento. En particular en el caso de un recubrimiento con diamante conductor, materiales de base preferidos para los ánodos son, por tanto, los metales niobio, wolframio, tantalio, molibdeno, titanio o aleaciones de los mismos así como silicio dopado, que forman en las condiciones electrooxidativas en funcionamiento una capa de óxido estable y hermética a la difusión (capa pasiva). Materiales de base especialmente preferidos para los ánodos son niobio, tantalio o titanio, de manera especialmente preferente niobio.

Ha resultado ser ventajosa, en particular por motivos económicos, la fabricación de los electrodos (o en el caso de los ánodos, de los sustratos) a partir de productos semielaborados planos tales como hojas o chapas, presentando estos grosores en el intervalo de desde 0,2 mm hasta 3 mm, preferentemente entre 0,5 y 1,5 mm. A este respecto debe aspirarse en principio, debido al precio del material por lo general elevado, a la elección de un grosor de material lo más bajo posible. Sin embargo, a este respecto debe quedar garantizada una resistencia a la flexión suficiente, para impedir por un lado un descascarillamiento del recubrimiento funcional (electrocatalíticamente activo) durante o inmediatamente tras su producción - por ejemplo debido a tensiones térmicas durante el enfriamiento - y garantizar por otro lado en el funcionamiento, es decir bajo carga de compresión por el electrolito sin flujo, una distancia definida suficientemente precisa de los electrodos por toda su superficie.

La conformación lateral de los electrodos o sustratos de electrodo se produce preferentemente mediante procedimientos de separación bidimensional de definición de contorno como por ejemplo corte por chorro de agua, corte láser o moldeo por ataque químico, de manera especialmente preferente mediante corte por chorro de agua. En función de la estructura de la construcción, en particular de los elementos de bastidor, puede requerirse adicionalmente la incorporación de ranuras de sellado, lo que se produce preferentemente mediante fresado o avellanado por electroerosión, de manera especialmente preferente mediante fresado, (dado el caso también fresado HSC).

El número y el tamaño de los electrodos, en particular de los ánodos, y por tanto de su superficie A activa en su conjunto en el procedimiento, en interrelación con el coeficiente de transporte de masa k_m implementado en la célula, la corriente eléctrica introducida $I = j \cdot A$ y el volumen total V de electrolito (aguas residuales) que va a tratarse, definen la tasa de degradación (por lo general en función del tiempo debido a efectos de saturación) de la demanda química de oxígeno. Por consiguiente, esta puede dimensionarse de modo que para un valor inicial predefinido puede alcanzarse un valor final deseado de DQO dentro de un intervalo de tiempo normalmente predefinido.

Para alcanzar, con una superficie de ánodo total por tanto dada, propiedades de transporte de masa especialmente buenas con una pérdida de presión aun así no demasiado grande en la célula, es ventajoso como siguiente paso ajustar adecuadamente el número (y por tanto el tamaño) de los electrodos, su distancia mutua así como la anchura y la distancia mutua de las ranuras o series de ranuras, entre sí y al cauda de electrolito a través de la célula. En este caso puede partirse del hecho de que un aumento del número de electrodos conectados en serie de manera fluida, una reducción de la separación entre los electrodos, un aumento de su grosor, una reducción de la anchura de ranura en los electrodos, una ampliación de la distancia mutua de las ranuras o series de ranuras dentro de los electrodos así como un aumento del caudal de electrolito a través de la célula llevan en cada caso tanto a un

aumento del coeficiente de transporte de masa como a una ampliación de la pérdida de presión. El aumento de la pérdida de presión se produce en este caso siempre a una potencia superior del respectivo parámetro aquí mencionado que el incremento del coeficiente de transporte de masa y por tanto ha de ponderarse adecuadamente en el diseño. Han demostrado ser preferentes anchuras de ranura entre 0,1 y 1,5 mm, distancias entre ranuras entre 2 mm y 10 mm y separaciones entre electrodos entre 0,1 mm y 0,5 mm. Pueden considerarse especialmente preferentes anchuras de ranura entre 0,2 y 0,8 mm, distancias entre ranuras entre 3 mm y 8 mm y separaciones entre electrodos entre 0,2 mm y 0,4 mm, no debiendo ser la anchura de ranura preferentemente mayor que la mitad del grosor de electrodo. Pueden considerarse ventajosas además realizaciones de la célula de acuerdo con la invención en las que la distancia de las ranuras o series de ranuras dentro de cada electrodo así como en todos los electrodos dentro de una célula varía en no más del $\pm 10\%$, de manera especialmente preferente es constante. Pueden considerarse igualmente preferentes realizaciones de la célula de acuerdo con la invención, en las que la distancia mutua de ranuras o series de ranuras adyacentes en electrodos adyacentes varía en no más del $\pm 10\%$, de manera especialmente preferente es constante. Por motivos de la tecnología de fabricación puede ser ventajoso a este respecto diseñar la disposición de las ranuras o series de ranuras con un desfase apropiado con respecto a una línea de simetría del contorno exterior de los electrodos de modo que la geometría de los ánodos se derive, mediante simetría axial o rotación de 180° , de la geometría de los cátodos, o a la inversa.

Los elementos de bastidor dispuestos entre los electrodos pueden consistir en cada caso en un componente individual o en varios componentes, pudiendo estar distribuidas las funciones como separador, elemento de aislamiento eléctrico y elemento de sellado estanco a los fluidos, dado el caso entre estos componentes. En el caso más sencillo, los elementos de bastidor consisten en un material homogéneo, eléctricamente aislante, con comportamiento de deformación elástica (dado el caso también parcialmente plástica) de manera definida y presentan un grosor uniforme. También es posible una estructura estratificada de los elementos de bastidor con una capa eléctricamente aislante, elástica hacia ambas superficies de sellado, y un material de núcleo más sólido (por ejemplo en forma de una hoja o un tejido), que confiere al elemento de bastidor una resistencia mecánica adicional. Mediante una compresión definida de un elemento de bastidor de este tipo entre los electrodos se consigue al mismo tiempo una separación definida, una estanqueidad a los fluidos así como un efecto de aislamiento eléctrico entre los electrodos en cada caso contiguos al elemento de bastidor. Preferentemente se usan en este caso materiales elastoméricos, en particular aquellos con alta resistencia química, en los que se consigue ya con presiones de superficie reducidas un efecto de sellado fiable. Mediante un dimensionamiento espacioso de la anchura de junta – valores entre 5 mm y 15 mm han resultado eficaces aquí –, la variación de la altura de junta a lo largo de un amplio intervalo de fuerzas de tensado puede mantenerse tan reducida que incluso con una definición muy aproximadamente de estas fuerzas de tensado (por ejemplo a través de los momentos de apriete de los tornillos empleados para el tensado), es posible una definición suficientemente precisa de las distancias entre electrodos. Tales elementos de bastidor de una sola pieza pueden fabricarse ventajosamente, por ejemplo, mediante corte por chorro de agua o troquelado a partir de películas elastoméricas comunes en el mercado y son adecuados para construcciones muy sencillas, económicas y compactas de una célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención, si los requisitos de presión, temperatura y resistencia química impuestos sobre los mismos no son demasiado elevados. Siempre que los productos semielaborados a partir del material apropiado estén disponibles con el grosor deseado, puede considerarse preferente esta forma de realización del elemento de bastidor.

En otra forma de realización posible de los elementos de bastidor, estos consisten en un marco separador de grosor definido, que está fabricado en cada caso a partir de material eléctricamente aislante o está revestido al menos hacia los electrodos con un aislamiento eléctrico, así como en un elemento de sellado elástico, que está introducido junto con el marco separador en el intersticio definido por el mismo entre los electrodos. Preferentemente, el elemento de sellado se sitúa en cada caso ceñido dentro del bastidor separador, de modo que este actúa como elemento de sostén, es decir que el elemento de sellado se sostiene frente a la presión del electrolito que se encuentra en la célula. De esta manera pueden implementarse elementos de bastidor que también posibilitan una estanqueidad entre los electrodos frente a presiones de electrolito superiores. Por motivos de una mejor manipulación puede ser ventajoso a este respecto también que el elemento de sellado esté unido por unión de materiales (por ejemplo mediante vulcanización o recauchutado) con el elemento separador.

En una tercera variante de los elementos de bastidor, estos consisten en un bastidor separador de grosor definido, que está fabricado en cada caso a partir de material eléctricamente aislante o revestido al menos hacia los electrodos con un aislamiento eléctrico, así como en uno o dos elementos de sellado elásticos, que están introducidos en ranuras en los electrodos contiguos. Al trasladar la función de sellado al espacio de los electrodos, esta forma de realización posibilita el uso de bastidores separadores también muy delgados, que pueden producirse preferentemente a partir de películas de plástico delgadas, de manera especialmente preferente a partir de películas de fluoroplásticos (por ejemplo PTFE, PFA o FEP). Con ello pueden implementarse por consiguiente distancias entre electrodos especialmente pequeñas. La fabricación de los bastidores separadores puede producirse a este respecto con un esfuerzo reducido por ejemplo mediante corte láser o por chorro de agua, en un mayor número de piezas también de manera especialmente económica mediante troquelado. Como elementos de sellado pueden considerarse preferentemente juntas tóricas, que están disponibles en una amplia variedad de medidas y materiales (por ejemplo NBR, EPDM, FKM o FFKM). En función de la rigidez del bastidor separador se utilizan dos elementos de sellado situados inmediatamente uno frente a otro o dos desfasados en paralelo. En el caso de bastidores separadores muy delgados con resistencia a la flexión reducida también puede ser suficiente utilizar solo un

elemento de sellado por cada bastidor separador.

Para la puesta en contacto eléctrica de los electrodos ha resultado ventajoso dotarlos de pestañas de contacto de tal manera que las pestañas de contacto sobresalen en el estado montado de la pila de electrodos, y por tanto pueden unirse por fuera del volumen de célula que conduce el electrolito con el correspondiente polo de la fuente de alimentación. En el caso más sencillo y preferido, las pestañas de contacto forman parte integral de la geometría de los electrodos o sustratos de electrodo y resultan por tanto directamente a la vez de su producción. De manera especialmente preferente, las pestañas de contacto tienen un taladro y están apiladas de modo que los taladros de las pestañas que pertenecen a la misma polaridad de electrodo en cada caso (ánodo/cátodo) están dispuestos alineados entre sí, entre pestañas de contacto adyacentes están introducidos discos de contacto cuyo grosor corresponde a la separación entre electrodos adyacentes de igual polaridad y los electrodos en cada caso de igual polaridad pueden interconectarse eléctricamente de este modo por completo o en grupos por ejemplo mediante atornillado y equiparse con una línea de alimentación común hacia la fuente de alimentación.

La célula electrolítica de acuerdo con la invención se utiliza preferentemente para la degradación electrooxidativa en particular de contaminantes orgánicos en aguas residuales, que se originan localmente en cantidades de pequeñas a medias o corrientes con carga de DQO moderada, pero que, debido a su efecto perjudicial para el agua, no pueden verterse directamente a una red de aguas residuales pública o a una planta de depuración biológica. Como ejemplos de tales contaminantes pueden mencionarse sustancias activas procedentes de pesticidas o medicamentos, residuos procedentes de la producción o manipulación de productos químicos así como residuos combustibles y/o detergentes. Un uso de la célula electrolítica de acuerdo con la invención parece lógico entonces, preferentemente, en una masa de aguas residuales de algunos 10 l/h a algunos 1000 l/h con contenidos en DQO de algunos 0,1 g/l a algunos 10 g/l.

Como parámetros operativos para el uso en estos ámbitos de uso han resultado eficaces densidades de corriente en el intervalo de desde 1 kA/m² hasta 5 kA/m², preferentemente en el intervalo de desde 2 kA/m² hasta 3 kA/m² así como corrientes de circulación a través de la célula que llevan a velocidades en tubo vacío en el interior de las perforaciones de ranura en los electrodos en el intervalo de desde 0,3 m/s hasta 3 m/s, llevando un aumento de la velocidad de corriente normalmente a un aumento del rendimiento de corriente de la célula en el área operativa de transporte limitado. Mediante la adición de sulfatos solubles (por ejemplo NaSO₄) en un intervalo de concentración de aproximadamente 2 g/l a aproximadamente 50 g/l, preferentemente de 5 g/l a aproximadamente 20 g/l, puede incrementarse aún más el Rendimiento de corriente de la célula en el área operativa de transporte limitado.

Debido a las propiedades de transporte de masa optimizadas de la célula electrolítica de acuerdo con la invención, esta puede utilizarse no sólo para el tratamiento electrooxidativo de aguas residuales, sino que encuentra uso ventajoso también en otros ámbitos en los que se utilizará el alto potencial de oxidación en los ánodos de especies localizadas (por ejemplo radicales hidroxilo) para la conversión química de componentes del electrolito. Ejemplos de un uso ventajoso de este tipo de la célula de microelectrodos de lámina se encuentran en la síntesis electrolítica de productos químicos, como por ejemplo agentes oxidantes fuertes como ozono, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos, peroxocarbonatos, permanganatos, etc., en particular cuando se requiere una conversión lo más completa posible de las sustancias de partida (formas reducidas) con alto rendimiento de corriente, así como en la esterilización electroquímica de agua.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la eficiencia de la célula electrolítica de acuerdo con la invención con ayuda de formas de realización particulares de la célula y la instrumentación, aunque sin limitar las mismas:

Ejemplo 1: Oxidación electroquímica con una célula de geometría convencional

Se colocaron unas aguas residuales con 2 g/l de fenol y 1 g/l de cloruro de sodio en agua desmineralizada. Se introdujeron 3 L de la disolución en el aparato de ensayo consistente en matraz aforado receptor y de retorno con medición de pH y aspiración de gas, bomba centrífuga, medidor de caudal y célula electrolítica y se mezclaron con 120 g de sulfato de sodio. A continuación se trató electroquímicamente la disolución a temperatura ambiente durante 5,5 horas a 100 mA/cm² (correspondiente a 16 A) y un flujo volumétrico de circulación de 950 l/h con una célula electrolítica Labor comercialmente disponible con electrodos de metal desplegado. Las rejillas de metal desplegado soldadas en chapas de bastidor circulares tenían en este caso una abertura de malla de aproximadamente 7,5 mm, una anchura de alma de aproximadamente 2,4 mm, un grosor de aproximadamente 2,0 mm y aunque se orientaban entre los planos aproximadamente en paralelo entre sí, no se sitúan sin embargo en un posicionamiento definido. Ánodos y cátodos se disponían en alternancia directa entre sí ("ACAC"). La separación entre electrodos adyacentes ascendía a este respecto aproximadamente a 1,5 mm, su superficie activa era de 40 cm². La conductividad de la disolución se situaba al comienzo del ensayo a 45 mS/cm, ajustándose una tensión de 6,2 V en el electrodo. A este respecto se ajustó posteriormente la entrada de corriente durante el ensayo varias veces de manera manual, para mantener un valor constante. Durante el periodo de ejecución del ensayo se tomaron muestras y se analizaron en cuanto a la DQO y fenol. El desarrollo temporal de los valores de DQO medidos está representado en la figura 7a) junto con una curva de modelo adaptada.

Ejemplo 2: Oxidación electroquímica con célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención

Se prepararon unas aguas residuales artificiales según las mismas instrucciones que en el ejemplo 1. Se mezcló la misma cantidad de aguas residuales con la misma cantidad de Sulfato de sodio que en ejemplo 1 y se trató electroquímicamente durante 3 horas a una densidad de corriente de 167 mA/cm^2 (correspondiente a 32 A) con una célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención al mismo flujo volumétrico que en ejemplo 1. La célula estaba equipada con electrodos de 2 mm de grosor, que se dotaron con ranuras de 0,7 mm de ancho en disposición paralela regular con en cada caso 6,7 mm de separación entre sí. Las ranuras estaban posicionadas de modo que se situaban en el interior de la pila de electrodos en cada caso exactamente en el medio entre las ranuras de los electrodos contiguos. El número y sucesión de electrodos se eligieron de manera idéntica a los de la célula de comparación del ejemplo 1. La superficie activa de los electrodos ascendió en cada caso a $48,5 \text{ cm}^2$ y su separación a 0,3 mm. Al comienzo del ensayo se midió una conductividad de 46 mS/cm y se ajustó una tensión de 5,8 V. Durante el periodo de ejecución del ensayo se tomaron muestras y se analizaron en cuanto a la DQO y fenol. El desarrollo temporal de los valores de DQO medidos está representado en la figura 7b) junto con una curva de modelo adaptada. En comparación con la figura 7a) puede verse claramente que el valor de DQO al que la degradación de DQO lineal delimitada por la corriente pasa a ser una DQO exponencial delimitada por el transporte, se reduce considerablemente a pesar de la densidad de corriente superior aplicada. El modelado de las curvas proporciona, para la célula de microelectrodos de lámina, un coeficiente de transporte de masa superior en un factor de 3 a 4 en comparación con la célula convencional, con lo cual se obtienen tiempos de tratamiento notablemente más cortos para una eficiencia de corriente superior en conjunto y por tanto entrada de energía global reducida (también en asociación con una caída de la tensión más baja a lo largo de la célula).

La invención se explica a modo de ejemplo con ayuda de las siguientes figuras, aunque sin limitarla a las mismas. Muestran:

- la figura 1 una célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención en representación cortada en perspectiva y parcialmente en ángulo;
- la figura 2 una célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención en dos vistas laterales ortogonales entre sí, en cada caso cortadas longitudinalmente por la mitad;
- la figura 3 plantas de electrodo a modo de ejemplo con diferentes formas de realización de ranuras en su interior;
- la figura 4 una sección longitudinal esquemática a través de una pila de electrodos (fragmento), visto en la dirección de desarrollo de las aberturas de ranura en los electrodos, así como una planta de electrodo a modo de ejemplo, en cada caso con indicación de las variables de referencia relevantes;
- la figura 5 secciones longitudinales esquemáticas a través de una pila de electrodos (fragmento) con diferentes formas de realización de elementos de bastidor;
- la figura 6 representaciones simplificadas a modo de ejemplo de posibles variantes de incorporación de la célula de microelectrodos de lámina en una instalación para el tratamiento electrooxidativo de aguas residuales;
- la figura 7 el desarrollo temporal medido y calculado de la DQO (en inglés "COD" para "chemical oxygen demand") en experimentos de ejemplo con una célula convencional (a) o una de microelectrodos de lámina (b).

La figura 1) muestra una célula de microelectrodos de lámina (1) de acuerdo con la invención en representación en perspectiva, parcialmente cortada para ilustrar la estructura interior: varios ánodos (5a) y cátodos (5b) están ensamblados entre sí con en cada caso elementos de bastidor (7), dispuestos entremedias, de película elastomérica formando una pila (6 – véase la figura 2), que está sujeta de manera tensada entre una entrada (2) y una salida (3) de manera hermética a los fluidos. Los electrodos están dotados de ranuras dispuestas en paralelo de manera equidistante, que están dispuestas en planos adyacentes desplazadas en cada caso entre sí por la mitad de su distancia entre centros, de modo que el electrolito al pasar por la pila de electrodos recorre un trayecto serpenteante con división y reunificación repetidas en cada electrodo. Cada uno de los electrodos está dotado de una pestaña de conexión (8), que sobresale en forma de lengüeta de la planta, por lo demás esencialmente circular, de los electrodos. Las pestañas de conexión de todos los ánodos sobresalen de manera coincidente por un lado de la de la pila, las de los cátodos por el lado opuesto. Entre pestañas de conexión adyacentes de igual polaridad están introducidos discos de contacto, cuyo grosor corresponde al grosor en cada caso de un electrodo de polaridad opuesta más el grosor de dos elementos de bastidor y por tanto llenan completamente el espacio entre las pestañas de contacto. Debido al tensado de las pestañas de contacto dispuestas en cada caso una sobre otra por medio de en cada caso una espiga de contacto (10) se unen entre sí todos los ánodos y todos los cátodos en cada caso de manera conductora y pueden conectarse por tanto como haces en paralelo al respectivo polo de la fuente de alimentación.

La figura 2) muestra la célula de microelectrodos de lámina representada en la figura 1 en dos vistas laterales perpendiculares entre sí, en cada caso en sección por la mitad a través del plano medio (a) o ligeramente

desplazada respecto al mismo (b). La dirección de visión discurre en este caso en a) perpendicular y en b) paralelo al plano medio de la célula definido por los ejes de las espigas de contacto y que discurre en paralelo a las ranuras así como a la dirección de flujo principal del electrolito.

5 La figura 3) muestra tres plantas de electrodo a modo de ejemplo con diferentes formas de realización de las
 10 aberturas de ranura (4) practicadas en los mismos. Mientras que estas pueden extenderse, en particular en el caso
 de electrodos más pequeños y gruesos, por toda la sección transversal de ataque (definida entre otras cosas por el
 contorno interior de los elementos de bastidor), tal como se muestra en la figura 3a), resulta en ocasiones ventajoso,
 en particular en el caso de electrodos más grandes y/o delgados, sostener mutuamente las láminas de electrodo que
 discurren entre las aberturas de ranura más allá de ciertas distancias mediante interrupciones de las ranuras (figura
 3b/c). De esta manera surgen, en lugar de las ranuras (4) originales, series de ranuras (40) paralelas entre sí. Por
 ejemplo pueden distribuirse las almas de sostén entre las láminas en alineación común a lo largo del electrodo, tal
 como se representa en la figura 3b). Alternativamente también es posible por ejemplo una disposición equidistante
 de acuerdo con la figura 3c), lo que en caso de longitud homogénea de las series de ranuras (por ejemplo en caso
 de sección transversal de ataque rectangular del electrodo) también puede coincidir con el caso 3b). Son posibles
 15 además disposiciones irregulares de las almas de sostén y pueden ser ventajosas también en función de la forma de
 la sección transversal de ataque de los electrodos por ejemplo por motivos estáticos o hidrodinámicos.

La figura 4) explica las variables geométricas hidrodinámicamente relevantes de la pila de electrodos o de los
 electrodos y las asocia con los respectivos elementos geométricos: la figura 4a) muestra a este respecto de forma
 20 esquemáticamente reducida el fragmento de una pila de electrodos de una célula de microelectrodos de lámina en
 sección longitudinal en perpendicular al desarrollo de las aberturas de ranura o series de ranuras. Se indican aquí la
 el grosor de electrodo d , la separación entre electrodos h , la anchura de ranura b , la separación entre ranuras w así
 como las distancias x_1 y x_2 entre ranuras en cada caso adyacentes en electrodos adyacentes. En la forma más
 general de la célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención, estas variables pueden variar dentro
 25 de cada electrodo así como entre los electrodos dentro de los límites mencionados en las reivindicaciones, de modo
 que por ejemplo las distancias de una ranura respecto a todas sus (hasta seis) vecinas están ejecutadas de manera
 diferente dentro de ciertos límites. La figura 4b) ilustra la definición de la anchura b así como de la longitud de las
 ranuras l o de las series de ranuras L .

La figura 5) muestra, con ayuda de un fragmento de una pila de electrodos de una célula de microelectrodos de
 lámina, representado en forma reducida esquemáticamente en sección longitudinal, a modo de ejemplo una serie de
 30 posibles formas de realización de elementos de bastidor (7). Estos están recortados, en el caso más sencillo (figura
 5a), a partir de una película elastomérica (20) plana. Con vistas a aumentar la resistencia a la presión, esta película
 elastomérica también puede estar reforzada mediante un núcleo Kern rígido (21, por ejemplo hoja metálica, trenzado
 de alambre o fibras) (figura 5b). Igualmente puede servir para la estabilización frente a la presión interna en la célula
 la estructura de los elementos de bastidor formada por un elemento de sellado (7b) de material elastomérico (20) y
 35 un elemento separador (7a) dispuesto por fuera de material (22) rígido, eléctricamente aislante, que adopta así una
 función de sostén para el elemento de sellado. El elemento separador puede construirse en este caso, por su parte,
 de una sola pieza a partir de material homogéneo (figura 5c) o a su vez como elemento compuesto con refuerzo (21)
 integrado (figura 5d). Si han de implementarse distancias entre electrodos muy reducidas, puede resultar práctica
 una prolongación espacial de la función de sellado en las ranuras en los electrodos, para posibilitar un recorrido de
 40 compresión suficiente de los elementos de sellado con una compresión de resorte/compresión relativa razonable (es
 decir no demasiado grande). Las figuras 5e) a 5h) esbozan para ello posibles construcciones del elemento
 separador (7a), en parte también con refuerzo (21) así como diferentes disposiciones de los elementos de sellado
 (7b, por ejemplo como junta tórica: 23). La forma de realización mostrada en la figura 5h) es posible cuando se usa
 45 un elemento separador flexible, que se presiona mediante el elemento de sellado (7b o 23) con suficiente fuerza
 contra la superficie de electrodo situada en cada caso enfrente del elemento de sellado.

La figura 6) ilustra en una forma a modo de ejemplo y muy simplificada posibles modos de funcionamiento de la
 célula de microelectrodos de lámina de acuerdo con la invención. En la mayoría de los casos resultará práctico el
 funcionamiento en circulación representado en la figura 6a), en el que las aguas residuales que van a tratarse se
 50 disponen por cargas en un depósito (30) y para su tratamiento se hace pasar, en ciclos repetidos por medio de una
 bomba (31), a través de la célula (1 o E). en cada pasada se produce a este respecto solo una caída relativamente
 reducida de la DQO, con lo cual la concentración de contaminantes dentro de una célula es en cada caso en gran
 parte homogénea. El procedimiento puede monitorizarse por medio de diversos sensores (por ejemplo para presión,
 flujo másico, temperatura, valor de pH, conductividad, etc.) o procedimientos de análisis en línea y dado el caso
 controlarse/regularse. En ciertos casos, en particular con valores de DQO iniciales no demasiado altos y valores de
 55 DQO finales no demasiado pequeños, es posible y puede resultar práctico tratar las aguas residuales en una única
 pasada a través de la célula. Para alcanzar en este caso las velocidades de flujo mínimas requeridas en la célula
 para un transporte de masa suficientemente bueno, la célula tiene que equiparse en este caso con un número
 relativamente grande de electrodos en cada caso relativamente pequeños. Además resultan apropiadas para ello
 geometrías de electrodo con áreas de sección transversal especialmente reducidas por electrodo y distancias entre
 60 electrodos especialmente reducidas. En comparación con el funcionamiento en circulación se necesita para ello una
 bomba con una mayor altura de elevación para un flujo volumétrico relativamente pequeño. Dado el caso puede ser
 ventajoso además conectar en serie con comunicación de fluido varias células de microelectrodos de lámina con
 diferentes geometrías de electrodo o equipamiento de electrodos (con pérdida de presión creciente en la dirección

de flujo) y densidad de corriente dado el caso gradual (que cae en la dirección de la corriente) (figura 6c).

La figura 7) muestra el desarrollo temporal de la DQO de los dos ejemplos de aplicación descritos arriba. En el diagrama 7a) se representa el desarrollo de la DQO en una muestra de aguas residuales artificial (volumen de partida: 3 L) con 2 g/l de fenol, 1 g/l de NaCl y 40 g/l de NaSO₄ durante el tratamiento electrolítico con una célula electrolítica Labor comercialmente disponible con electrodos de metal desplegado a 950 l/h de caudal de electrolito y 16 A (correspondiente a 100 mA/cm²). La adaptación de una curva de modelo proporciona para este ensayo un coeficiente de transporte de masa de aproximadamente $4,63 \cdot 10^{-5}$ m/s. En comparación, el diagrama 7b) muestra el desarrollo de la DQO en una muestra de comparación con la misma composición y cantidad de partida, que se ha tratado, con un flujo volumétrico de circulación igual de alto, con 32 A (correspondiente aproximadamente a 167 mA/cm²) con una célula de microelectrodos de lámina. Para ello, la evaluación con el modelo de procedimiento proporciona un coeficiente de transporte de masa de $1,65 \cdot 10^{-4}$ m/s, con lo cual el procedimiento de degradación puede conducirse, a pesar de una densidad de corriente superior a lo largo de un intervalo de DQO superior, con plena eficiencia de corriente y por tanto pueden alcanzarse tiempos de procedimiento notablemente más cortos. La célula de microelectrodos de lámina tenía en este ejemplo la misma planta y sección transversal de ataque que la célula de comparación convencional, para un mismo número de electrodos pero una altura constructiva menor. Debido a la menor porosidad de los electrodos se obtuvo a este respecto para la célula de microelectrodos de lámina una mayor superficie activa por electrodo y por tanto también un mejor aprovechamiento de superficie de los sustratos.

Lista de referencias

20	1	célula de microelectrodos de lámina
	2	entrada
	3	salida
	4	abertura/ranura en electrodo
	5	electrodo
25	5a	ánodo
	5b	cátodo
	6	pila de electrodos
	7	elemento de bastidor
	7a	elemento separador
30	7b	elemento de sellado
	8	pestaña de contacto (a: ánodo / b: cátodo)
	9	disco de contacto
	10	espiga de contacto
	11	tornillo de fijación de material eléctricamente aislante
35	20	película elastomérica/recubrimiento elastomérico
	21	elemento de refuerzo
	22	película/recubrimiento de aislamiento
	23	junta tórica
	30	depósito de reserva (tanque de aguas residuales)
40	31	bomba
	40	serie de ranuras

REIVINDICACIONES

1. Célula electrolítica, que comprende al menos una entrada y al menos una salida para el electrolito, que comprende además varios electrodos planos, dotados de aberturas que pueden ser atravesadas por un flujo, de los que al menos uno está configurado mediante recubrimiento funcional como ánodo con un sobrepotencial aumentado en comparación con el electrodo de hidrógeno estándar para la formación de oxígeno y al menos otro como contraelectrodo (cátodo), formando los electrodos, dispuestos en orden alterno o alterno por parejas por lo que respecta a su polaridad, una pila, que comprende además varios elementos de bastidor que están dispuestos en cada caso individualmente entre electrodos adyacentes, encargándose los elementos de bastidor al mismo tiempo de un aislamiento eléctrico mutuo, una estanqueidad a los fluidos mutua así como de una separación mutua definida de los electrodos contiguos en cada caso y estando incorporada la pila de electrodos así formada entre la entrada y la salida de tal manera que se forma un trayecto electrolítico hermético a los fluidos con respecto al entorno, que puede ser atravesado por un flujo desde la entrada hasta la salida a través de la pila de electrodos, **caracterizada porque** electrodos adyacentes tienen una separación mutua de no más de 0,5 mm, las aberturas en los electrodos que pueden ser atravesadas por un flujo están configuradas como ranuras o series de ranuras que discurren en paralelo entre sí y que abren los electrodos esencialmente en perpendicular a su superficie, exhibiendo las ranuras individuales una anchura de no más de 1,5 mm y una longitud de al menos tres veces la anchura y situándose unas respecto a otras con una separación perpendicular a su extensión máxima de al menos dos veces la anchura de ranura y las ranuras o series de ranuras en electrodos adyacentes discurren en cada caso en paralelo entre sí y están dispuestas desplazadas entre sí de manera definida en perpendicular a la extensión máxima de las ranuras o series de ranuras de manera que la distancia de una serie de ranuras en un electrodo con respecto a cada serie de ranuras inmediatamente adyacente en los electrodos inmediatamente adyacentes varía en no más del 25 %.
2. Célula electrolítica según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los ánodos están recubiertos de diamante o carbono tipo diamante eléctricamente conductores (por ejemplo mediante dopado con boro).
3. Célula electrolítica según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** los ánodos comprenden un material de base, siendo el material de base un metal.
4. Célula electrolítica según la reivindicación 3, **caracterizada porque** el metal se selecciona del grupo que consiste en niobio, wolframio, tantalio, titanio, silicio dopado o aleaciones de estos metales.
5. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** los cátodos están hechos de un material que se selecciona del grupo que consiste en aceros finos, aleaciones a base de níquel, (aleaciones de) cobre y (aleaciones de) aluminio.
6. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la anchura de las ranuras es menor que la mitad del grosor de los electrodos.
7. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la anchura de las ranuras adopta valores de desde 0,2 mm hasta 0,8 mm.
8. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la distancia de las ranuras o series de ranuras dentro de cada electrodo así como en todos los electrodos dentro de la célula varía en no más del $\pm 10\%$ y adopta valores entre 2 mm y 10 mm.
9. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la separación mutua de electrodos adyacentes adopta valores de desde 0,2 mm hasta 0,4 mm.
10. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** los electrodos tienen un grosor en el intervalo de desde 0,2 mm hasta 1,5 mm.
11. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** los elementos de bastidor dispuestos entre los electrodos o bien están realizados como películas elastoméricas que provocan un sellado plano, cuyo grosor define la distancia mutua de los electrodos y provoca al mismo tiempo la hermeticidad a los fluidos entre electrodos adyacentes, o bien consisten en un bastidor no elastomérico, cuyo grosor define la distancia mutua de los electrodos, así como en cada caso en uno o dos elementos de sellado elastoméricos, que se encargan de la estanqueidad entre los electrodos o entre electrodos y bastidor.
12. Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** los electrodos en su perímetro exterior están dotados de pestañas de contacto, a través de las cuales puede producirse un suministro o una salida de corriente sin contacto de las líneas de alimentación y los elementos de unión con el electrolito.
13. Procedimiento para la fabricación de una célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** los electrodos se fabrican a partir de una forma de partida plana (por ejemplo hoja o chapa) con un grosor de como máximo 2 mm mediante estructuración principalmente lateral.

14. Procedimiento para hacer funcionar una célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque esta está incorporada en un aparato que permite un paso de flujo por la célula, de tal manera que dentro de las ranuras en los electrodos se alcanzan velocidades en tubo vacío en el intervalo de desde 0,3 m/s hasta 3 m/s.
- 5 15. Uso de la célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la degradación electrooxidativa de contaminantes en aguas residuales.
16. Uso de la célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la síntesis electrolítica de productos químicos, en particular agentes oxidantes.

Figuras

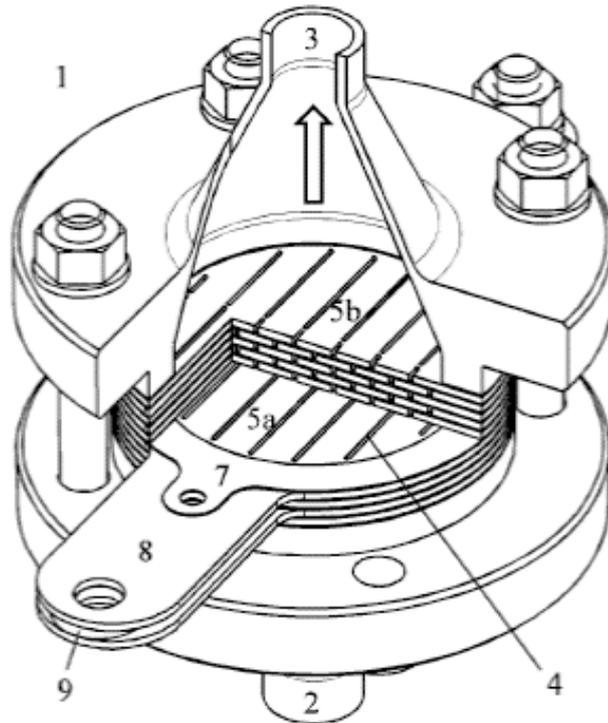


Fig. 1

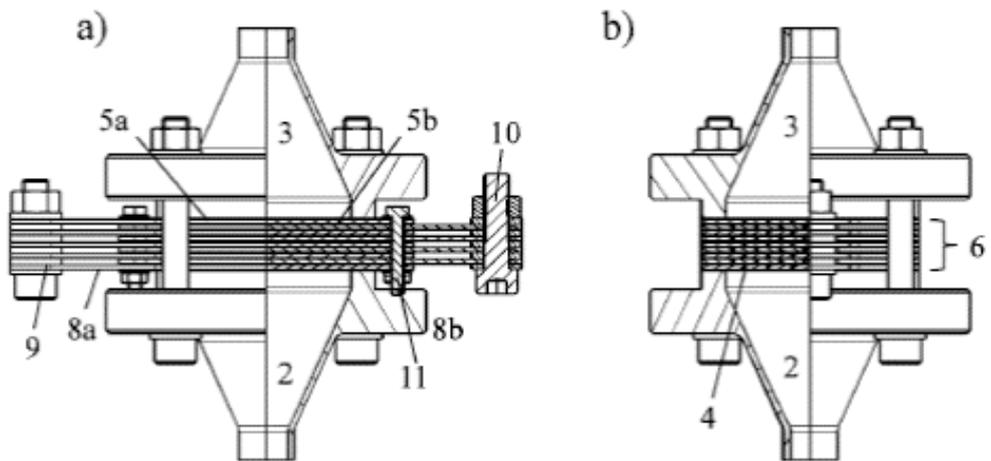


Fig. 2

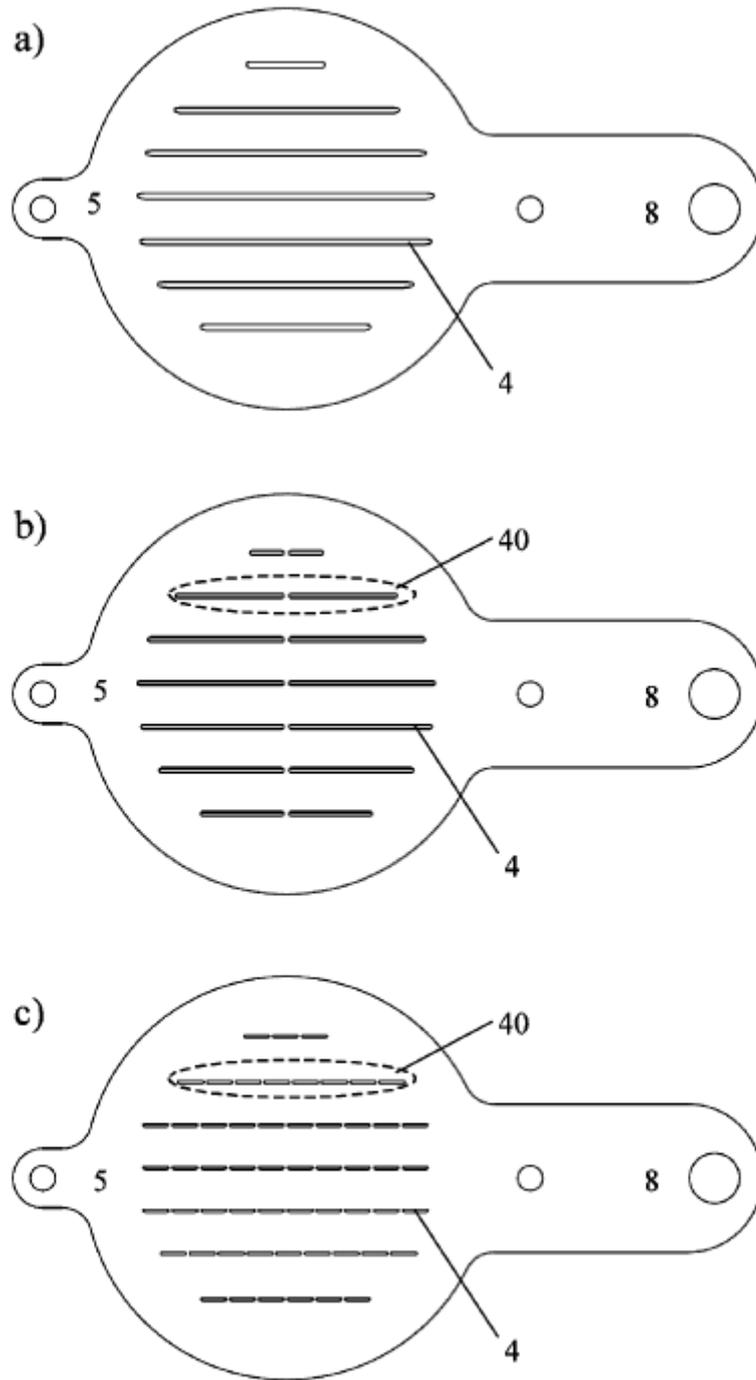


Fig. 3

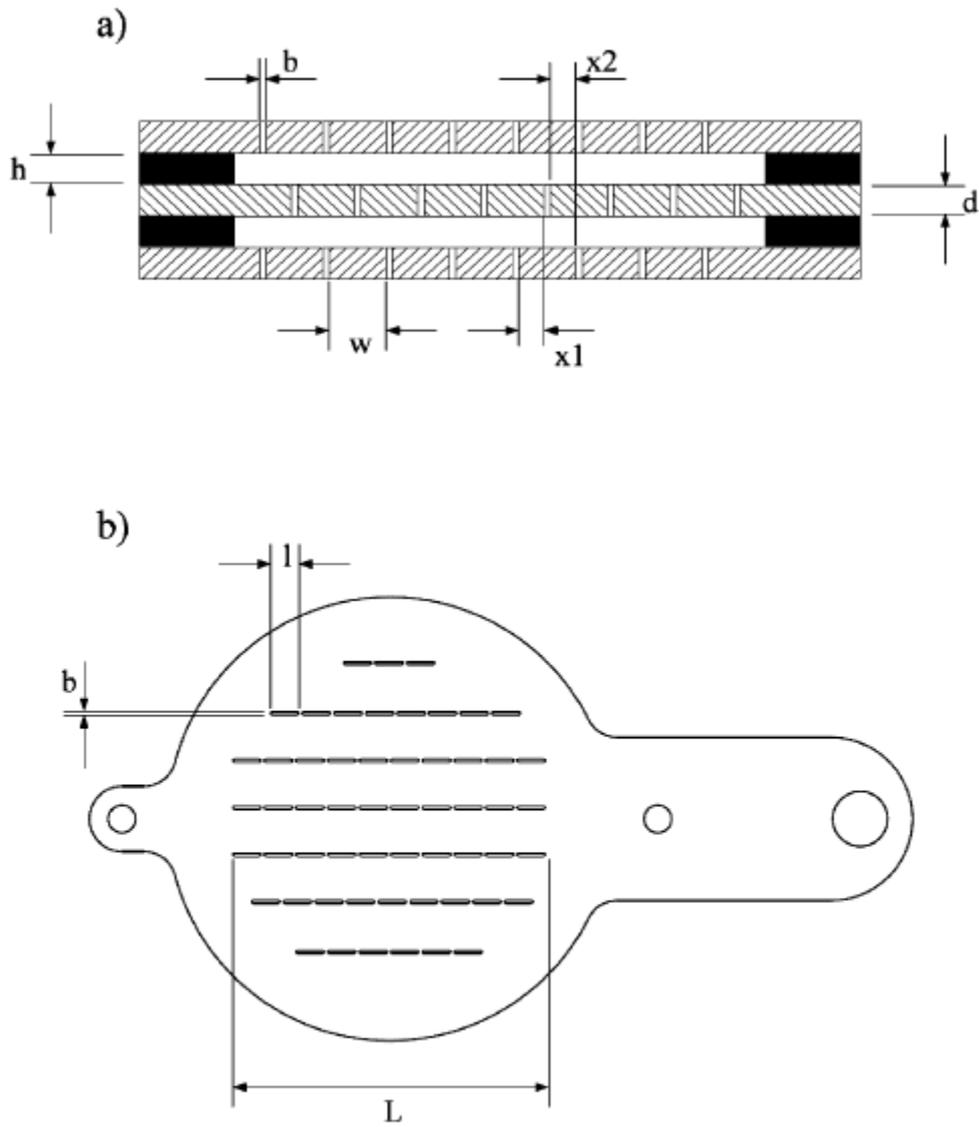


Fig. 4

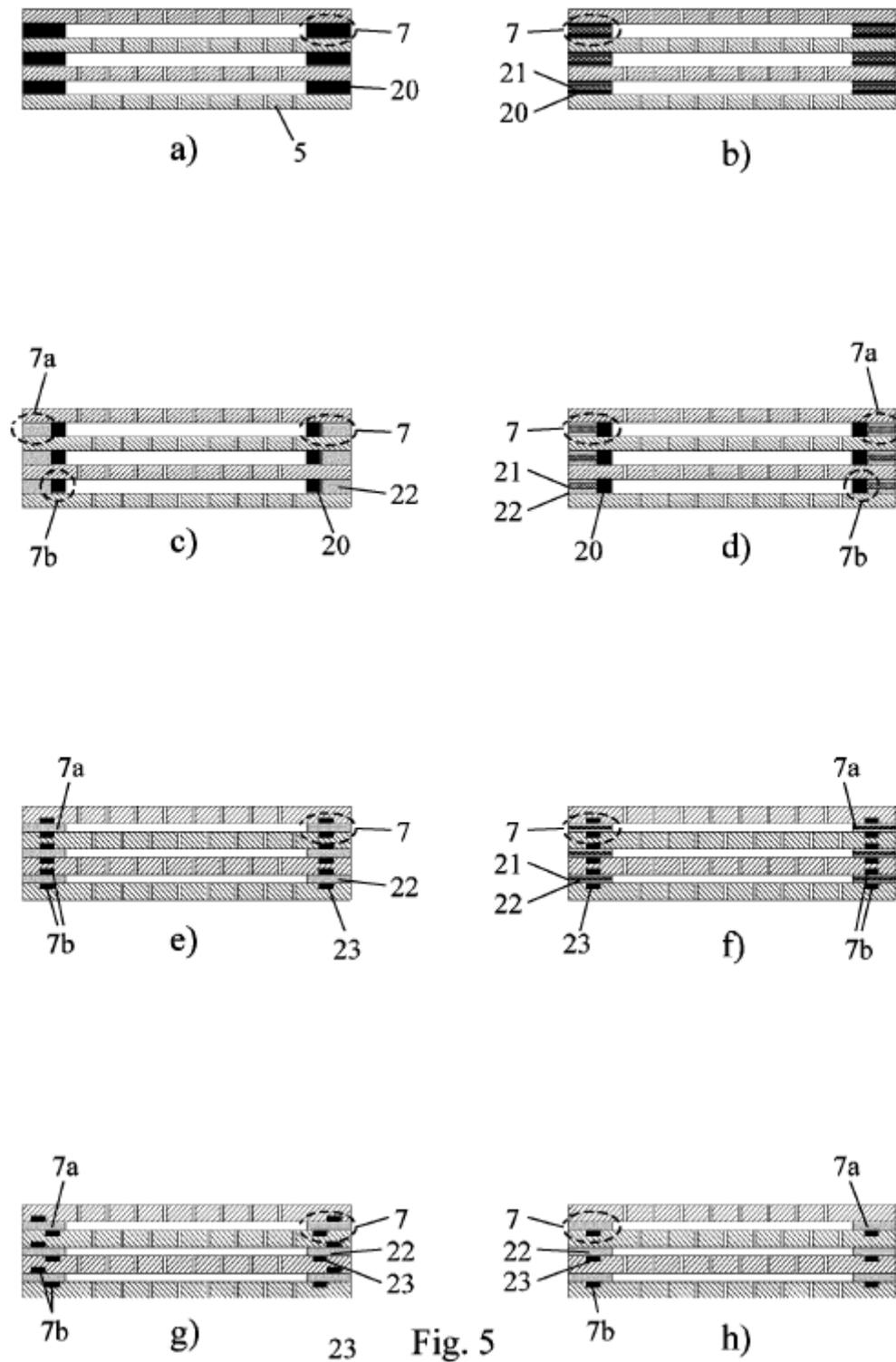


Fig. 5

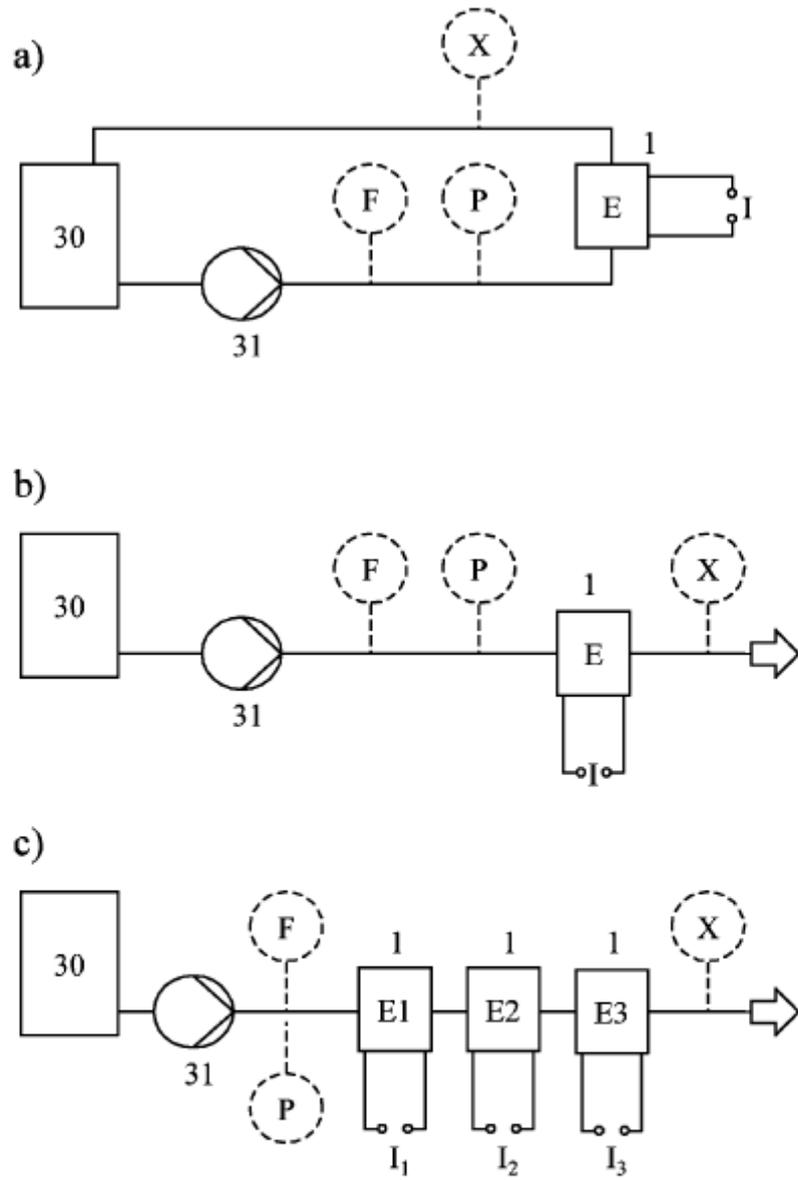


Fig. 6

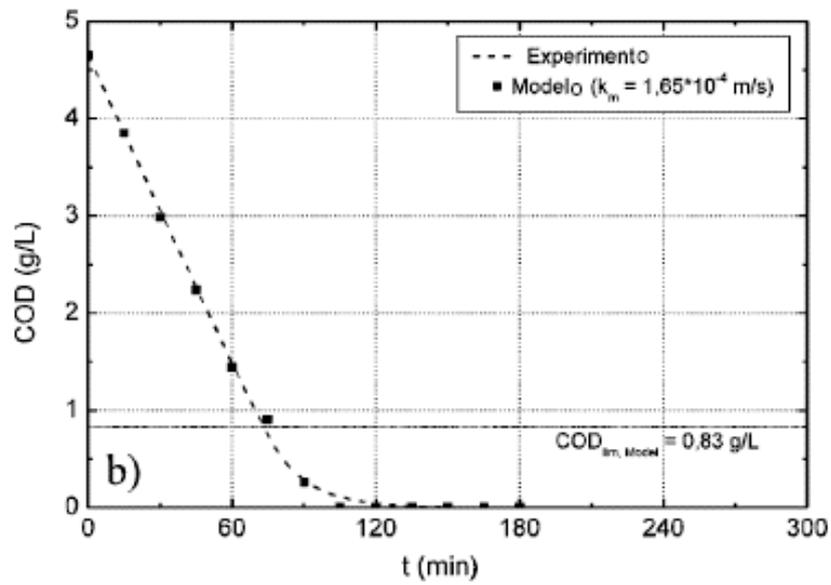
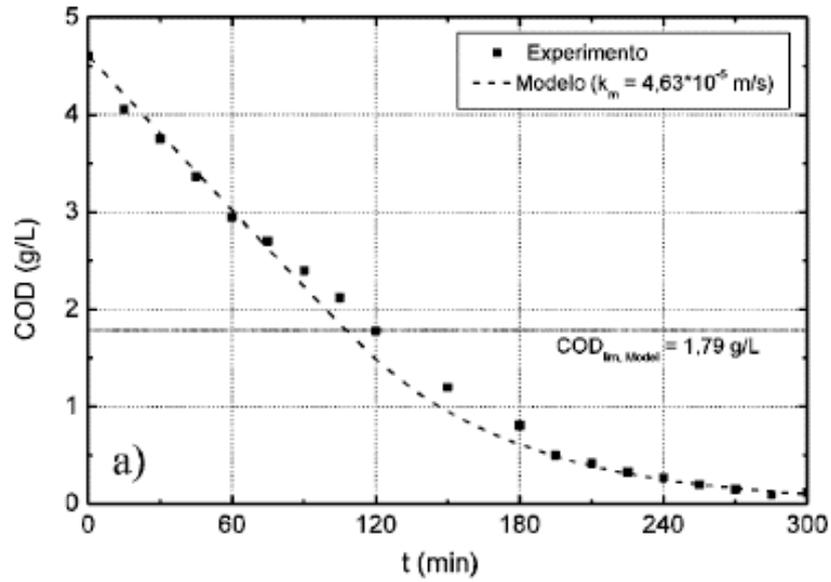


Fig. 7