



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 00478**

(22) Data de depozit: **17.05.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**28.12.2012** BOPI nr. **12/2012**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ,**  
*STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU  
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO*

(72) Inventatori:  
• **BUZATU DORU,** *STR. HORAȚIU NR. 32A,  
BL. F19, SC. 1, AP. 10,  
DROBETA TURNU SEVERIN, MH, RO;*  
• **IORGA MIRELA IOANA,**  
*STR.MARTIR ANTON FLORIAN, BL.C 11,  
AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;*

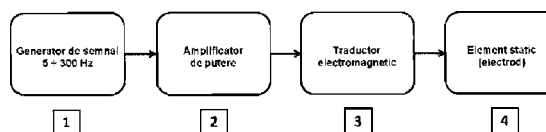
• **MIRICA MARIUS CONSTANTIN,**  
*CALEA LUGOJULUI NR. 4, BL. A13, SC. A,  
AP. 15, TIMIȘOARA, TM, RO;*  
• **URMOSI ZOLTAN- GYULA,**  
*STR.CALEA BUCUREȘTI NR.102, BL.209,  
AP.24, BRAȘOV, BV, RO;*  
• **POP OANA RALUCA,** *STR. BOCȘA NOUĂ  
NR. 12, BOCȘA, CS, RO;*  
• **BALCU IONEL,** *CALEA ARADULUI NR.10,  
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO;*  
• **MIRICA NICOLAE,**  
*STR. ZONA TIMOCULUI BL T.19, AP.1,  
TIMIȘOARA, TM, RO*

(54) **SISTEM DE VIBRARE A ELEMENTELOR  
STATICE/ELECTROZILOR CU APLICAȚII ÎN PROCESE  
CHIMICE ȘI ELECTROCHIMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem de vibrare utilizat pentru vibrarea unor elemente statice, cu aplicabilitate în procese chimice și electrochimice, cu posibilitatea utilizării în cazul particular al vibrării electrozilor în procese electrochimice de îndepărtare a ionilor metalici din soluții. Sistemul de vibrare, conform invenției, este alcătuit dintr-un generator (1) de semnal (funcții), dintr-un amplificator (2) de putere și dintr-un traductor (3) electromagnetic la care se atașează un element (4) static/electrod, printr-un sistem de prindere, în funcție de modul de prindere a elementului (4) static, sistemul de vibrare putând realiza mișcarea de vibrare longitudinal, în plan orizontal sau vertical, ori transversal.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



## SISTEM DE VIBRARE A ELEMENTELOR STATICE / ELECTROZILOR CU APLICAȚII ÎN PROCESE CHIMICE ȘI ELECTROCHIMICE

Invenția se referă la un sistem de vibrație utilizat pentru vibrarea unor elemente statice, cu aplicabilitate în procese chimice și electrochimice, cu posibilitatea utilizării în cazul particular al vibrației electrozilor în procese electrochimice de îndepărtare a ionilor metalici din soluții.

Scopul principal al tratării apelor uzate cu conținut de ioni de metal este cel al îndepărtării acestor ioni până se atinge concentrația impusă de legislație pentru ca apele respective să poată fi deversate [1, 2, 3]. Costul procesului poate fi redus dacă metalul poate fi recuperat (mai ales în cazul metalelor valoroase) [4].

La extracția unui metal din soluții diluate este de dorit intensificarea proceselor de electrod, adică utilizarea unor densități de curent cât mai mari și implicit obținerea unor randamente de curent cât mai bune [5].

În cazul reacției (1), după o anumită perioadă de timp, între metalul M și ionii săi din soluție se va stabili un echilibru dinamic:



unde z reprezintă numărul de electroni implicați în reacție.

Grosimea stratului de difuzie,  $\delta$ , este definită de modelul stratului de difuzie Nernst. Acest model presupune următorul fapt: concentrația ionilor  $M^{z+}$  în masa soluției este  $c_a$ , până la distanța  $\delta$  de suprafața electrodului, și scade apoi liniar la  $c_s$ , la suprafața electrodului. În acest model se presupune că stratul de lichid de grosime  $\delta$  este practic staționar (static). La o distanță de la suprafață mai mare decât  $\delta$ , concentrația reactantului se presupune a fi egală cu cea din masa soluției. Pentru a atinge suprafața electrodului, ionii  $M^{z+}$  trebuie să treacă prin stratul de difuzie. La aceste distanțe devine eficientă agitarea soluției.

La valori ale densității de curent limită (maximă), speciile  $M^{z+}$  se reduc pe măsură ce ating suprafața electrodului. În aceste condiții, concentrația reactantului  $M^{z+}$  la electrod este nulă, iar viteza reacției de depunere este controlată de viteza de transport a reactantului  $M^{z+}$  la electrod.

Din acest motiv, etapa care determină viteza procesului este transportul ionilor  $M^{2+}$  din masa soluției la suprafața catodului. Viteza de desfășurare a acestui proces de transport depinde de grosimea stratului de difuzie Nernst ( $\delta$ ), care e inclus în coeficientul de transport de masă ( $k_m$ ); cele două mărimi depind la rândul lor de viteza de agitare a soluției în apropierea electrodului. Astfel, viteza de agitare controlează densitatea de curent limită ( $i_L$ ), adică densitatea de curent la care concentrația ionilor metalici la suprafața catodului tinde spre zero ( $c_{1s} \rightarrow 0$ ). Mărimile menționate anterior sunt corelate prin ecuațiile (2) și (3):

$$i = -zFD \frac{c_{1a} - c_{1s}}{\delta} \quad (2)$$

$$i_L = -zFD \frac{c_{1a}}{\delta} = zFk_m c_{1a} \quad (3)$$

unde:  $i$  este densitatea de curent;

$i_L$  – valoarea limită a densității de curent;

$D$  – coeficientul de difuzie al ionilor metalici;

$k_m$  – coeficientul de transport de masă;

$\delta$  – grosimea stratului de difuzie Nernst;

$c_a$  – concentrația în masa soluției;

$c_s$  – concentrația la suprafața electrodului.

La trecerea curentului și descărcarea cationilor, spațiul din imediata vecinătate a catodului sărăcește în ioni, apare un gradient de concentrație și începe difuziunea cationilor din interiorul soluției la suprafața catodului [6]. Pentru o densitate de curent și o concentrație dată, supratensiunea de transport este cu atât mai mică cu cât valoarea constantei  $K = \frac{zFD}{\delta}$  este mai mare.

Valoarea constantei  $K$  se poate mări fie prin creșterea coeficientului de difuziune  $D$ , fie prin scăderea grosimii stratului de difuziune  $\delta$ . Creșterea coeficientului de difuziune se poate face prin încălzirea soluției. Scăderea grosimii stratului de difuziune  $\delta$  se realizează prin agitarea soluției. Deci, pentru o densitate de curent și o concentrație dată, atât încălzirea soluției, cât și agitarea ei determină scăderea valorii supratensiunii de transport.

În general, pentru un electrolit dat, creșterea gradului de depunere este favorizat de creșterea curentului limită prin: utilizarea unor concentrații ridicate de metal dizolvat, a unor temperaturi ridicate sau prin mișcare relativă electrod-electrolit [3].

Primele două variante sunt limitate în practică deoarece: creșterea concentrației metalului este restricționată de solubilitate, de costul metalului (în cazul metalelor prețioase) și de considerente privind depozitarea (evacuarea) și tratarea efluenților; temperaturile prea ridicate pot agrava problemele asociate coroziunii echipamentelor folosite în proces, pierderilor prin evaporare, descompunere chimică (de exemplu, în cazul folosirii aditivilor chimici), duratei prelungite de răcire, costuri energetice ridicate pentru încălzire [7, 8].

În concluzie, este mult mai avantajoasă intensificarea mișcării electrod-electrolit care pe lângă faptul că prin folosirea unei densități de curent mai ridicate determină creșterea productivității, datorită îmbunătățirii regimului de curgere poate contribui și la îndepărtarea aerului oclus sau a hidrogenului gazos generat la electrod, și la asigurarea unui pH și a unei temperaturi mai stabile în zona catodului.

Procedeele cele mai importante pentru crearea unei viteze relative a electrolitului față de electrozi sunt: agitarea mecanică a electrolitului, recircularea, ultrasonarea, mișcarea electrozilor prin rotire sau vibrație.

Dintre aceste metode una dintre cele mai eficiente este vibrarea electrodului, care se definește ca inițierea și susținerea unei mișcări periodice cu parametrii mecanici bine definiți (amplitudine, frecvență) între suprafața activă a electrodului și electrolit [3, 9]. Există două variante pentru generarea câmpului oscilator la interfața electrod-electrolit: vibrarea suprafeței electrodice sau vibrarea întregului volum de electrolit. Deși ca mișcare relativă, ambele procedee realizează același lucru, consumul energetic specific este mai scăzut în cazul vibrării electrodului, deoarece energia aferentă vibrării se manifestă în stratul limită adiacent suprafeței electrodului și nu în volumul soluției, cum este cazul celei de a doua variante.

În cazul vibrării prin procedeul clasic mișcarea electrodului nu se face paralel cu contraelectrodul, astfel distanța interelectroodică pe parcursul electrolizei nu se menține constantă, existând riscul de scurtcircuitare în timpul funcționării.

Problema pe care o rezolvă invenția este aceea de a intensifica transferul speciei reactante la electrod cu ajutorul sistemului de vibrație a elementului static / electrodului asigurând astfel intensificarea proceselor de electrod, prin utilizarea unor densități de curent cât mai mari și implicit obținerea unor randamente de curent cât mai bune.

Sistemul de vibrare a elementului static / electrodului conform invenției propune realizarea unui sistem compus dintr-un generator de semnal (funcții), un amplificator de putere și un traductor electromagnetic la care se atașează elementul static / electrodul printr-un sistem de prindere.

Generatorul de semnal (funcții) are următoarele caracteristici: domeniul de frecvență minim este între 5 Hz și 300 Hz, cu o rezoluție de minim 1 Hz; forma de undă poate fi sinusoidală, dreptunghiulară, triunghiulară, dinți de ferăstrău etc.

Generatorul de semnal poate fi hardware sau software. În cazul generatorului de semnal software acesta rulează pe un computer compatibil, iar semnalul se culege de la ieșirea Line Out a plăcii de sunet.

Amplificatorul de putere trebuie să fie cât mai liniar pe domeniul 5 ÷ 300 Hz.

Traductorul electromagnetic este conectat la ieșirea amplificatorului de putere și produce o mișcare oscilatorie a cărei frecvență este dictată de generatorul de semnal.

Elementul static / electrodul se atașează la traductorul electromagnetic prin intermediul unui sistem de prindere.

Sistemul de vibrare a elementului static / electrodului conform invenției realizează mișcarea de oscilație la interfața electrod-electrolit după următorul principiu: semnalul electric generat cu ajutorul generatorului de semnal (1) este amplificat de amplificatorul de putere (2), apoi traductorul electromagnetic (3) conectat la ieșirea amplificatorului de putere transformă semnalul electric amplificat în lucru mecanic sub forma unei mișcări oscilatorii cu frecvență prestabilită care este transmisă elementului static / electrodului (4) atașat traductorului electromagnetic printr-un dispozitiv de prindere.

Amplitudinea mișcării oscilatorii (A) depinde de puterea de la ieșirea amplificatorului (P) și de frecvența semnalului generat ( $\nu$ ).

Frecvența mișcării periodice ( $\nu$ ) poate fi prestabilită prin generatorul de semnal.

În funcție de modul de prindere a elementului static / electrodului vibrarea se poate realiza atât longitudinal, în acest caz mișcarea are loc paralel cu suprafața activă în plan orizontal sau vertical, cât și transversal, caz în care mișcarea are loc perpendicular pe suprafața activă.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- flexibilitate foarte mare pentru diferite procese datorită posibilității vibrării elementului static (electrodului) atât longitudinal, în plan orizontal sau vertical, cât și transversal;
- amplitudine și frecvență extrem de facil de modificat;
- sistemul acoperă un domeniu larg de frecvențe, având o rezoluție foarte bună, de minim 1 Hz;

- posibilitatea utilizării unei game largi de forme de undă (sinusoidală, dreptunghiulară, triunghiulară, dinți de ferăstrău etc.);
- posibilitatea suprapunerii mai multor frecvențe simultan;
- posibilitatea baleierii frecvenței între două valori prestabilite;
- posibilitatea realizării vibrației pentru perioade de timp prestabilite, prin funcționare continuă sau discontinuă, având predefinite intervalele de repaus și de funcționare;
- menținerea sub control a distanței interelectrodice pe întreg parcursul desfășurării procesului;
- creșterea productivității celulei de electroliză prin creșterea densității de curent;
- randamente de curent și de substanță superioare;
- reproductibilitate foarte bună a rezultatelor;
- deoarece favorizează creșterea densității de curent se poate aplica și la soluții foarte diluate;
- versatilitate foarte mare – poate fi adaptat pentru orice proces electrochimic în care este necesară mișcarea relativă electrod-electrolit, dar poate fi utilizat și în cazul oricărui proces care necesită vibrarea oricărui element static.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu Fig. 1 care reprezintă schema de principiu a sistemului de vibrare a elementelor statice / electrozilor conform invenției, în cazul unui proces electrochimic.

Exemplu:

Se prepară o soluție de  $\text{CuSO}_4$  cu concentrația 0,05 M. 50 ml soluție  $\text{CuSO}_4$  0,05 M se introduc în celula de electroliză care este legată la un potențostat.

Se trasează curba de polarizare în condiții staționare. Parametrii de lucru ai celulei sunt:

- electrod de lucru: electrod de cupru cu suprafața activă de  $0,05 \text{ cm}^2$ ;
- electrod de referință:  $\text{Ag/AgCl}$  (sat.  $\text{KCl}$ );
- electrod auxiliar cu suprafața de  $0,25 \text{ cm}^2$ ;
- viteza de baleiere:  $20 \text{ mV/s}$ ;
- domeniul de potențial: de la  $+100 \text{ mV}$  la  $-1100 \text{ mV}$ .

Se conectează apoi sistemul de vibrare și se trasează curba de polarizare în regim de vibrare a electrodului, păstrând aceeași parametri de lucru ai celulei.

Se pornește generatorul de semnal (1) și pentru sistemul de vibrare se setează următorii parametri: frecvența mișcării oscilatorii la  $30 \text{ Hz}$ , tipul formei de undă sinusoidală. Pe amplificatorul de putere (2) se alege o valoare a puterii de  $25 \text{ W}$ .

Semnalul electric generat cu ajutorul generatorului de semnal (1) este amplificat de amplificatorul de putere (2); prin traductorul electromagnetic (3) conectat la ieșirea amplificatorului, semnalul electric amplificat este transformat în mișcare oscilatorie transmisă electrodului (4).

Se suprapun cele două curbe de polarizare obținute în regim staționar și în regim de vibrare și se observă o dublare a valorii densității de curent în cazul vibrării față de regimul staționar; se poate trage concluzia că densitatea de curent crește prin utilizarea vibrării, aceasta conducând la îmbunătățirea randamentului de curent.

Pentru aceeași soluție de  $\text{CuSO}_4$  0,05 M se setează valoarea frecvenței la  $40 \text{ Hz}$  și se fac aceleași determinări. Se schimbă apoi forma de undă – se setează forma dreptunghiulară. Pentru fiecare variantă se trasează curbele polarografice.

Există astfel posibilitatea efectuării unui număr mare de determinări, prin modificarea câte unui parametru pe rând, și menținerea constantă a celorlalți parametri, pentru diferite concentrații ale soluției, din care se poate în final concluziona care este varianta optimă la care electrodepunerea ionilor metalici se realizează în condițiile cele mai avantajoase.

## REVENDICĂRI

1. Sistem de vibrare a elementelor statice **caracterizat prin aceea că** realizează mișcarea de oscilație după următorul principiu: semnalul electric generat cu ajutorul generatorului de semnal (1) este amplificat de amplificatorul de putere (2) și transformat apoi de către traductorul electromagnetic (3) conectat la ieșirea amplificatorului de putere în lucru mecanic sub forma unei mișcări oscilatorii care este transmisă elementului static (4) atașat traductorului electromagnetic printr-un sistem de prindere.

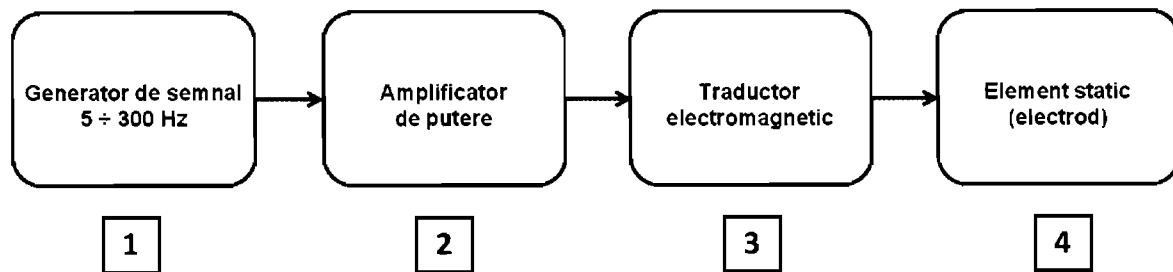


Fig.1. Schema de principiu a sistemului de vibrare a elementelor statice / electrozilor