



MD 4032 C2 2010.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4032** (13) **C2**

(51) Int. Cl.: *C25D 21/18* (2006.01)
C25F 7/02 (2006.01)
C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2009 0094 (22) Data depozit: 2009.05.22	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.04.30, BOPI nr. 4/2010 (67)* Nr. și data transformării cererii: s 2009 0095, 2009.09.21
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor
feroase**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de regenerare a
electrolitilor pentru depunerea acoperirilor feroase
pe baza sărurilor de Fe(II) și poate fi aplicată pentru
restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanis-
melor.

5
10
15
Esența procedurii include reducerea ionilor de
Fe(III) până la Fe(II) pe electrozi volumici poroși
penetrabili cu grosimea stratului de 0,5...1,0 cm, cu
viteza fluxului de 0,5...0,75 L/m²·s la un regim al
curentului periodic pulsativ în două etape cu den-
sitatea curentului catodic J^{k1} al primului impuls de
5...10 A/dm² și cu timpul de polarizare t^{k1} de

2
10...20 s, iar a celui de al doilea impuls J^{k2} de
25...30 A/dm² și timpul de polarizare t^{k2} de 5...10
s, și raportul timpului sumar de polarizare a impul-
surilor ale ambelor etape la timpul pauzei t_p dintre
impulsuri de (t^{k1} + t^{k2}) : t_p = 1 : (1...1,5).

În calitate de electrozi volumici poroși penetra-
bili se utilizează materialele fibrocarbonice.

Revendicări: 2

Figuri: 2

MD 4032 C2 2010.04.30

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de regenerare a electroliților pentru depunerea acoperirilor feroase pe baza sărurilor de Fe(II) și poate fi aplicată pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

5 Este cunoscut un procedeu de regenerare a electroliților ușor oxidabili pentru depunerea acoperirilor metalice, care prevede utilizarea adaosurilor organice și neorganice. Depunerea acoperirilor metalice are loc din electrolitul ce conține compuși ai Fe(II), care au tendințe de oxidare până la Fe(III) din cauza unui șir de factori ce se manifestă la prepararea electroliților noi sau în procesul exploatării lor, în special în timpul pauzelor îndelungate de utilizare a electrolitului, din cauza oxigenului care se degajă în timpul proceselor anodice. Tendința de oxidare a electroliților cu ioni de Fe(II) până la Fe(III) este cu atât mai mare, cu cât este mai înaltă temperatura și cu cât este mai joasă aciditatea electrolitului. Pentru regenerarea inversă a ionilor de Fe(III) până la Fe(II) în calitatea de adaos, conform acestui procedeu, este utilizat acidul ascorbic, fenidon (1-fenil-pirazon-5), hidrazinboran și alte substanțe cu proprietăți regenerative [1].

15 Însă aceste substanțe în procesul de electroliză sunt supuse destrucției și degradării rapide, necesitând o corectare frecventă. Totodată, produsele distrugerii rămân în componența acoperirilor, înrăutățind calitatea lor.

20 Cea mai apropiată soluție este procedeul de regenerare a electroliților ușor oxidabili pentru depunerea acoperirilor metalice, care prevede regenerarea selectivă a ionilor de Fe(III), care impurifică electrolitul până la Fe(II) prin prelucrarea electrochimică catodică. Acest procedeu include utilizarea sărurilor de Fe(III) pentru prepararea electrolitului, adăugarea acidului clorhidric sau corodarea piliturii metalice în acid clorhidric, încălzirea ulterioară a acestora cu tratarea ulterioară prin aplicarea curentului pentru transferul electrochimic al ionilor de Fe(III) până la Fe(II), realizat la o densitate a curentului de 10...15 A/dm² timp de 30...40 ore [2].

25 Însă acest procedeu de regenerare a electrolitului necesită un consum sporit de energie electrică, deoarece se realizează doar în baza hidrogenului degajat electrolitic pe catod, care este un produs secundar cu un randament destul de mic, în timp ce reacția principală a regenerării electrolitice a fierului în aceste condiții practic nu influențează asupra reacției de regenerare a ionilor de Fe(III) până la Fe(II).

30 Acest procedeu implică mari cheltuieli de energie și muncă, deoarece depinde de durata procesului de regenerare, care are loc la valori mari ale densității curentului. Procedeul este inefficient și din cauza că în condițiile de preparare, prelucrare și exploatare a electrolitului are loc acumularea repetată a ionilor de Fe(III), atât din cauza oxigenului din aer, cât și din cauza proceselor de oxidare anodică, ceea ce nu asigură o stabilitate funcțională electrolitului regenerat prin procedeul sus-menționat.

35 Prezența în electrolit a unui număr sporit de ioni de Fe(III) conduce la alcalinizarea și formarea de hidroxizi în regiunea din vecinătatea catodului cu formarea particulelor coloidale de hidroxid de Fe(III), care în zona de electrocristalizare se includ în sediment și înrăutățesc calitatea lui. Acesta conduce la perturbarea întregului proces galvanic de depunere a acoperirilor metalice.

40 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în intensificarea procesului de regenerare, majorarea eficacității și diminuarea cheltuielilor energetice și a volumului de muncă, precum și ameliorarea calității acoperirilor obținute datorită stabilității funcționale a electroliților ușor oxidabili ce conțin fier.

45 Esența procedurii de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase include reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) pe electrozii volumici poroși penetrabili cu grosimea stratului de 0,5...1,0 cm, cu viteza fluxului de 0,5...0,75 L/m²s la un regim al curentului periodic pulsativ în două etape cu densitatea curentului catodic J^{k1} al primului impuls de 5...10 A/dm² și cu timpul de polarizare t^{k1} de 10...20 s, iar a celui de-al doilea impuls J^{k2} de 25...30 A/dm² și timpul de polarizare t^{k2} de 5...10 s, și raportul timpului sumar de polarizare a impulsurilor ale ambelor etape la timpul pauzei t_p dintre impulsuri de ($t^{k1} + t^{k2}$) : $t_p = 1 : (1...1,5)$, iar în calitate de electrozi volumici poroși penetrabili se utilizează materialele fibrocarbonice.

50 Rezultatul tehnic al prezentei invenții constă în intensificarea procesului de regenerare, majorarea eficacității și diminuarea cheltuielilor energetice și de muncă, precum și ameliorarea calității acoperirilor obținute datorită stabilizării funcționării electroliților de fier ușor oxidabili.

55 Rezultatul tehnic este asigurat de faptul că procedeul regenerării electrolitului oxidat cu utilizarea curentului pulsativ în două etape se realizează datorită următoarelor trei etape succinte:

- la prima etapă, curentul pulsativ este la o densitate de $J^{k1} = 5...10$ A/dm² timp de $t^{k1} = 10...20$ s, pe suprafața interioară și exterioară a electrodului poros, în zona potențialului electrochimic de la + 0,6 până la - 0,5 V, predominant are loc regenerarea ionilor Fe(III) până la Fe(II) conform reacției $Fe^{3+} \xrightarrow{+e} Fe^{2+}$ cu randamentul de 100%, care este cel mai important factor al procedurii de regenerare a electroliților pentru netezire;

60 - la cea de-a doua etapă a curentului pulsativ cu densitatea de $J^{k2} = 25...30$ A/dm², timp de $t^{k2} = 5...10$ s, pe suprafața interioară și exterioară a electrodului poros, la potențialul de până la - 0,5... - 0,65 V, se desprinde un strat de fier metalizat conform reacției $Fe^{2+} \xrightarrow{+2e} Fe^0$, care se depune în formă

de sediment afănat cu suprafață reactivă dezvoltată cu un randament maxim de 80...95%. În aceste condiții are loc procesul de electroliză, însoțit de degajarea hidrogenului conform reacției $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Hidrogenul, care se degaja inițial în formă atomică, adsorbit la suprafața catodului este cel de-al

- 5 doilea factor care facilitează regenerarea electrolitului pentru netezire, datorită faptului că acesta este un regenerant activ al ionilor de Fe(III) până la Fe(II), conform reacției chimice: $H + Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + H^+$;
- fierul metalizat regenerat (Fe^0) în prezența ionilor Fe(III) este instabil și se dizolvă în perioada de pauză a curentului ($t^{k1} + t^{k2}$): $t_p = 1 : (1...1,5)$, ceea ce include 15...45 s, trecând în stări mai stabile – în ioni de Fe(II), conform reacției chimice: $2 Fe^{3+} + Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$. Procesul de regenerare chimică a
- 10 ionilor de Fe(III) în aceste condiții se explică prin diferența de potențial de oxidoreducere a perechilor de ioni Fe(III)/Fe(II) (+ 0,771 V) și Fe(II)/Fe⁰ (- 0,44 V), precum și a sistemului Fe(III)/Fe⁰, fiind de - 0,036 V, care în prezența fierului metalizat se află între valorile potențialului primelor două sisteme, ceea ce condiționează instabilitatea lui în prezența ionilor Fe(III) și interacțiunea redox a acestora este cel de-al treilea factor, care facilitează regenerarea electrolitului pentru netezire.

- Pentru realizarea acestui proces pot fi utilizați electrozi poroși fără acumulare din materiale carbonice fibroase, de tipul KHM-800JI, AHM, BHI⁻50-2, care se caracterizează printr-o productivitate
- 15 înaltă a procesului – randamentul 100%. Raza fibrei este de 4,4...6,1 μm , suprafața de reacție specifică – 2100...3000 cm^2/g , electroconductibilitatea în stare liberă – 0,1...1,3 Cm/m , iar la comprimarea dublă se majorează de 2...5 ori, porozitatea de 0,96...0,98.

- În fig.1 este prezentată schema realizării procedurii propus. Schema include corpul 1 băii galvanice cu electrolitul oxidat 2, sub care este amplasată conducta 3 conectată cu pompa de recirculare 4, care comunică cu blocul electrodic de reacție 5, amplasat în partea laterală a băii, care constă din electrozi poroși fără acumulare 6, care de obicei sunt fixați pe o ramă cu plasă de separare (în schemă nu sunt arătați) și anozii metalici plăți 7 confecționați din oțel de marca Аpmko, conectați la sursa 8 de
- 20 curent electric periodic pulsativ în două etape.

- Electrolitul oxidat 2, prin conducta 3, cu ajutorul pompei de recirculare 4 se introduce în blocul electrodic de reacție 5, unde se pompează forțat prin electrozii volumici poroși penetrabili, fără
- 25 acumulare 6, care formează cu anozii 7 un lanț galvanic de electrozi. La aplicarea asupra electrozilor 6 a curentului catodic intermitent pulsativ în două etape, datorită proceselor electrodice și de redox descrise mai sus este asigurată regenerarea rapidă a electrolitului prelucrat din contul regenerării selective a ionilor oxidați de Fe(III) până la Fe(II), care este scos în electrolit. Datorită recirculării continue, în procedeul descris are loc regenerarea completă a electrolitului și stabilizarea condițiilor lui de funcționare.
- 30

- În fig.2 este prezentată forma curentului catodic pulsativ cu un singur pol, care se caracterizează prin succedarea curentului intermitent pulsativ în două etape, la densitatea curentului catodic la primul impuls $J^{k1} = 5...10 A/dm^2$ cu reglarea timpului polarizării $t^{k1} = 5...10 s$, și a celui de-al doilea impuls – $J^{k2} = 25...30 A/dm^2$ cu timpul de polarizare $t^{k2} = 10...20 s$ și pauza curentului t_p cu durata de ($t^{k1} + t^{k2}$):
- 35 $t_p = 1 : (1...1,5)$. Obținerea unor astfel de forme de curent poate fi realizată cu utilizarea surselor moderne de curent cu redresor utilizate în producere, de tipul TBP sau alte agregate cu pupitru de comandă automat a parametrilor pentru varierea curentului intermitent pulsativ în timp conform programului stabilit (fig.1, elementul 8).
- 40

- Astfel, totalitatea reacțiilor electrochimice și de oxidoreducere produse pe suprafața electrozilor volumici poroși penetrabili fără acumulare intensifică procesul de regenerare a electrolitului oxidat și stabilizează condițiile de electroliză datorită regenerării ionilor Fe(III) până la Fe(II) și sporește
- 45 eficacitatea acestui proces. Viteza sumară de regenerare a ionilor Fe(III) până la Fe(II) se compune din viteza reacțiilor electrodice, precum și din viteza regenerării din contul hidrogenului, ceea ce condiționează diminuarea muncii depuse pentru realizarea procedurii.

Exemplu de realizare a procedurii

- Pentru experiment a fost pregătit un electrolit cloros prin dizolvarea a 272 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ în 1 L de apă distilată, la care s-a adăugat 12 mL de acid clorhidric și s-a efectuat regenerarea lui în blocul de electrozi, care include catodul poros fără acumulare din material carbonic fibros de tipul KHM-800JI cu
- 50 grosimea stratului de 1,0 cm și suprafața de gabarit de 0,25 dm^2 , iar în calitate de anod a servit electrodul din oțel de tipul Armco.

- Totodată, o prelucrare analogică a fost efectuată și cu electrolitul oxidat în care, în procesul pauzei din timpul lucrului s-au acumulat până la 2,2 g/L de ioni de Fe(III) în urma oxidării ionilor de Fe(II) cu
- 55 oxigenul din aer.

- Apoi la electrozi a fost aplicat curentul intermitent pulsativ în două etape la densitatea curentului catodic în primul impuls $J^{k1} = 5 A/dm^2$ cu reglarea timpului polarizării $t^{k1} = 10 s$, și a celui de-al doilea impuls – $J^{k2} = 30 A/dm^2$ cu timpul de polarizare $t^{k2} = 5 s$ și raportul duratei totale a impulsurilor în două etape la durata pauzei curentului ($t^{k1} + t^{k2}$): $t_p = 1 : 1 = 15 s$.
- 60

- Viteza fluxului electrolitului era de 0,6 $L/m^2 \cdot s$. Prelucrarea soluției a durat până la cantitatea remanentă de ioni de Fe(III) nu mai mare de 0,2 g/L.

- Pentru comparație au fost efectuate experimente conform celei mai apropiate soluții cu utilizarea electrozilor plăți.

- Viteza de regenerare a fost estimată după cantitatea remanentă de ioni de Fe(III) în soluție apoasă.
- 65 Analiza chimică a fost efectuată conform metodelor standard: conținutul de ioni de Fe(II) a fost

MD 4032 C2 2010.04.30

5

determinat prin metoda bicromatică volumică în prezența difenilaminei, iar conținutul de ioni Fe(III) – prin titrarea în volum cu acid ascorbic în prezența ionilor de rodanid. Rezultatele sunt prezentate în tabel.

Tabel

5

Nr. d/o	Conținutul inițial de ioni de Fe(II) în soluție, g/L	Condițiile electrolizei	Viteza fluxului electrolitului, L/cm ² ·oră	Durata prelucrării, min	Cantitatea remanentă de ioni de Fe(III) în soluția apoasă, g/L	Consumul specific de curent, kW·oră/L	Gradul de regenerare, %
1	56,2 (Electrolit pregătit din nou)	Curentul intermitent cu impuls în două etape: $J^{k1} = 5 \text{ A/dm}^2$ $t^{k1} = 10 \text{ s}$ $J^{k2} = 30 \text{ A/dm}^2$ $t^{k2} = 5 \text{ s}$ $t_p = 15 \text{ s}$	0,6	80	0,15	0,08	99,73
2	2,2 (electrolit de lucru oxidat)			7	0,10	0,006	99,00
3	56,2 (Electrolit pregătit din nou)	Conform celei mai apropiate soluții: curent continuu, $J^k = 15 \text{ A/dm}^2$	Fără flux	2400	0,20	3,60	99,65
4	2,2 (electrolit de lucru oxidat)			120	0,20	0,18	98,0

10 În conformitate cu datele obținute, durata de regenerare a electrolitului pregătit din nou s-a micșorat de 30 de ori, iar a celui oxidat – de 17 ori comparativ cu cea mai apropiată soluție, ceea ce este un rezultat al intensificării procesului tehnologic și atestă diminuarea consumului de muncă. Respectiv, și consumul de energie s-a micșorat de 30...40 ori la un grad de regenerare mai înalt a soluțiilor ce conțin fier. În consecință, s-a ameliorat și calitatea acoperirilor ca rezultat al unor condiții mai bune de electroliză și din contul micșorării probabilității introducerii în soluție a sedimentelor de particule coloidale de hidroxid de Fe(III).

(57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase, care include
reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) pe electrozi volumici poroși penetrabili cu grosimea stratului
de 0,5...1,0 cm, cu viteza fluxului de 0,5...0,75 L/m²s la un regim al curentului periodic pulsativ în
două etape cu densitatea curentului catodic J^{k1} al primului impuls de 5...10 A/dm² și cu timpul de
polarizare t^{k1} de 10...20 s, iar a celui de al doilea impuls J^{k2} de 25...30 A/dm² și timpul de polarizare
t^{k2} de 5...10 s, și raportul timpului sumar de polarizare a impulsurilor ale ambelor etape la timpul
10 pauzei t_p dintre impulsuri de (t^{k1} + t^{k2}) : t_p = 1 : (1...1,5).
2. Procedeu conform revendicării 1, în care în calitate de electrozi volumici poroși penetrabili se
utilizează materialele fibrocarbonice.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Бобанова Ж.И., Андреева Л.Н. Влияние органических и неорганических добавок на окисляемость электролитов железнения. Восстановление деталей машин электрохимическим способом. Кишинев, Штинца, 1984, с.22-28
2. Мелков М.П. Твердое осталивание автотракторных деталей. Москва, Транспорт, 1971, с. 23

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

UNGUREANU Mihail

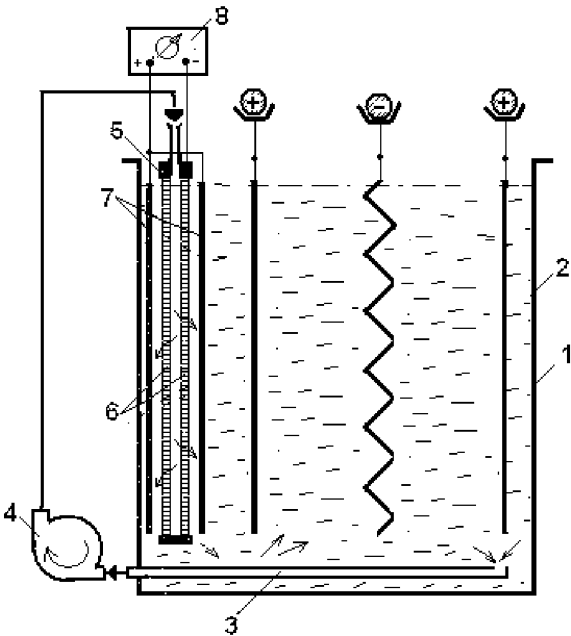


Fig. 1

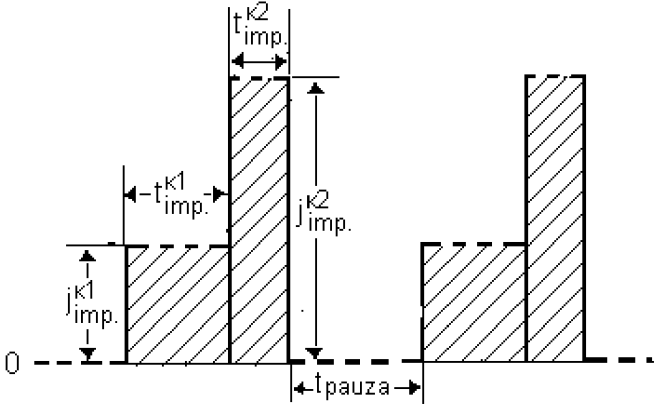


Fig. 2

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2009 0094		
(22) Data depozit: 2009.05.22		
(51) : Int. Cl.: C25D 21/18 (2006.01) C25F 7/02 (2006.01) C25C 1/06 (2006.01) C25D 3/20 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: Procedeu de regenerare a unui electrolit pentru depunerea acoperirilor feroase b) limba engleză: Electrolytic process to regenerate iron		
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)		
Int. Cl. Int. Cl.: C25D 21/18 (2006.01) C25F 7/02 (2006.01) C25C 1/06 (2006.01) C25D 3/20 (2006.01)		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
1. Бобанова Ж.И., Андреева Л.Н. Влияние органических и неорганических добавок на окисляемость электролитов железнения. Восстановление деталей машин электрохимическим способом, Кишинев, Штиинца, 1984, с.22-28 2. Мелков М.П. Твердое осталивание автотракторных деталей. Москва, Транспорт, 1971, с. 23		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
1. Bazele de date internaționale(Internet) BD FIPS(RU) Oficiul European de Brevete(ep.espacenet) SUA(www.uspto) Romania(www.osim.ro) 2. MD 1994-2009 EA 1995-2009 SU 1970-1991		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 3057 G2 2006.05.31	1
A	MD 3455G2 2007.12.31	1
A	MD 3661 C2 2008.07.31	1
A	MD 3954 F1 2009.08.31	1
A	SU 1158624 A 1985. 05 30	1
A	RU 2334834 C1 2008.09.27	1
A	EA 011201 B1 2005.02.10	1
A	DE 4407448 A1 1995.09.14	1
A	WO 2005012597 (A2) 2005-02-10	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul

altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	2010.02.10
Examinatorul	EGOROVA Tamara

ANEXĂ

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4
WO 2005012597 (A2)	2005-02-10	AP1865 (A) AT417144 (T) AU2004261975 (A1) AU2005274991 (B2) AU2005275032 (B2) BRPI0413023 (A) BRPI0513588 (A) BRPI0513705 (A) CA2533650 (A1) CA2574863 (A1) CA2575195 (A1) CN101035928 (A) EA011201 (B1) EA200700275 (A1) EA200700276 (A1) EP1660700 (B1) EP1774063 (A2) EP1774064 (A2) JP2007500790 (T) JP2008507625 (T) JP2008507626 (T) JP2009161860 (A) MXPA06001149 (A) MX2007000832 (A) MX2007000833 (A) PL379760 (A1) US7378010 (B2) US7378011 (B2) US7393438 (B2) US7452455 (B2) US7494580 (B2) US7591934 (B2) US2008217169 (A1) US2008217185 (A1) US2009120789 (A1) US2009145749 (A1) WO2005012597(B1) WO2006019971(A2) WO2006020022(A2) WO2006020078(A2) ZA200600948 (A) ZA200700855 (A)	2008-08-31 2008-12-15 2005-02-10 2008-12-18 2008-12-18 2006-10-03 2008-05-13 2008-05-13 2005-02-10 2006-02-23 2006-02-23 2007-09-12 2009-02-27 2007-08-31 2007-12-28 2008-12-10 2007-04-18 2007-04-18 2007-01-18 2008-03-13 2008-03-13 2009-07-23 2006-04-24 2007-04-17 2007-04-17 2006-11-13 2008-05-27 2008-05-27 2008-07-01 2008-11-18 2009-02-24 2009-09-22 2008-09-11 2008-09-11 2009-05-14 2009-06-11 2005-12-08 2006-02-23 2006-02-23 2006-02-23 2007-04-25 2008-09-25