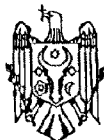




MD 4229 B1 2013.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4229 (13) B1

(51) Int.Cl: C25D 21/18 (2006.01), C25F 7/02 (2006.01)
C25C 1/06 (2006.01), C25D 3/20 (2006.01)
G01N 21/82 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2012 0018 (22) Data depozit: 2012.02.16	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.05.31, BOPi nr. 5/2013
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventator: COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Dispozitiv și procedeu de control analitic al conținutului ionilor de fier(III)
în electrolitul de fierare și instalație de regenerare electrochimică a
electrolitului de fierare cu reglare automată

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la o instalație de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată, la un dispozitiv și un procedeu de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare și poate fi utilizată în producția galvanică pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

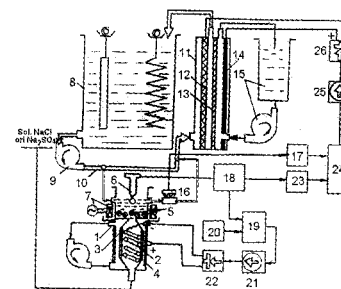
Instalația, conform invenției, include un bloc de regenerare (11), în care este amplasat un catod volumic poros penetrabil din nichel spumat (12) și un anod (14), separați printr-o diafragmă (13) formând spațiul anodic și spațiul catodic, unit la o baie galvanică (8) printr-o conductă de recirculare (10), la care este unit un dispozitiv de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) prin racordul de admisie dozată a electrolitului de lucru și racordul de evacuare a soluției coloidale formate, unit cu un nefelometru în flux (16). Dispozitivul include un electrocorector cilindric (1) de pH, în partea inferioară a căruia este amplasat un electrolizor în flux cu diafragmă, iar în partea superioară – un bloc de amestecare, în care este amplasat un senzor al pH-metrului (6) și o încărcătură sferică gumată din hexaferit de bariu (5), iar de partea exterioară este amplasat un solenoid (7). Totodată, senzorul pH-metrului și nefelometrul acestui dispozitiv sunt uniți cu intrările amplificatorului (18) pH-metrului și amplificatorului (17) nefelometrului, iar ieșirile lor – cu intrarea unui comparator (24), ieșirea căruia

2
este unită în serie cu intrarea unui regulator de tensiune (25) și cu un redresor (26), a doua ieșire a amplificatorului (18) pH-metrului este conectată cu intrarea altui comparator (19), care este unit cu un dispozitiv de reglare (20), ieșirea căruia este unită în serie cu un regulator de tensiune independent (21) și cu un redresor (22).

Procedeul, conform invenției, constă în aceea că se selectează probe de electrolit în regim continuu, se neutralizează până la un pH de 3,5...4,1 cu un reactiv alcalin, obținut prin generarea electrochimică a ionilor OH⁻, cu formarea sedimentului coloidal de hidroxid de fier(III), concentrația căruia apoi se determină după densitatea optică prin analiza nefelometrică la lungimea de undă de 342 nm.

Revenclări: 3

Figuri: 2



MD 4229 B1 2013.05.31

(54) Device and method for analytical control of the content of iron(III) ions in the iron plating electrolyte and plant for electrochemical regeneration of iron plating electrolyte with automatic control

(57) Abstract:

1

The invention relates to a plant for electrochemical regeneration of iron plating electrolyte with automatic control, to a device and a method for analytical control of the content of iron(III) ions in the iron plating electrolyte and can be used in the electroplating industry for reconditioning of worn-out parts of machines and mechanisms.

The plant, according to the invention, comprises a regeneration unit (11), in which is located a volume-porous flow-through foam nickel cathode (12) and an anode (14), separated by a diaphragm (13) forming the anode space and the cathode space, connected to a galvanic bath (8) through a recirculation pipeline (10), to which is connected a device for analytical control of the content of iron (III) ions through the working electrolyte metered inlet branch pipe and the produced colloidal solution outlet branch pipe, coupled with a flow-through nephelometer (16). The device includes a cylindrical pH electrocorrector (1), in the lower part of which is placed a flow diaphragm electrolyzer and in the upper part – a mixing unit, in which are placed a pH-meter sensor (6) and a gummed spherical loading of barium hexaferrite (5), and on the outer part is placed a solenoid (7). At the same time, the pH-meter sensor and

2

the nephelometer of the given device are connected to the inputs of the pH-meter amplifier (18) and of the nephelometer amplifier (17), and their outputs - to the input of a comparator (24), the output of which is connected in series to the input of a voltage regulator (25) and to a rectifier (26), the second output of the pH-meter amplifier (18) is connected to the input of another comparator (19), connected to a setting device (20), the output of which is connected in series to an independent voltage regulator (21) and to a rectifier (22).

10 The method, according to the invention, consists in that electrolyte samples are selected in a continuous mode, are neutralized up to a pH of 3.5...4.1 with an alkaline reagent, produced by electrochemical generation of OH⁻ ions, with the formation of the colloidal iron hydroxide (III) precipitate, which concentration is then determined according to the optical density by the nephelometric analysis at a wavelength of 342 nm.

15 Claims: 3

Fig.: 2

(54) Устройство и способ аналитического контроля содержания ионов железа(III) в электролите железнения и установка для электрохимической регенерации электролита железнения с автоматическим регулированием

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к установке для электрохимической регенерации электролита железнения с автоматическим регулированием, к устройству и способу аналитического контроля содержания ионов железа(III) в электролите железнения и может быть использовано в гальваническом производстве для восстановления изношенных деталей машин и механизмов.

Установка, согласно изобретению, включает регенерационный блок (11), в котором размещен объемно-пористый проточный пеноникелевый катод (12) и анод (14), разделенные диафрагмой (13) с образованием анодного пространства и катодного пространства, соединенного с гальванической ванной (8) рециркуляционным трубопроводом (10), к которому присоединено устройство для аналитического контроля содержания ионов железа(III) патрубком дозированного ввода рабочего электролита и патрубком вывода образующегося коллоидного раствора, соединенным с проточным нефелометром (16). Устройство включает цилиндрический электрокорректор (1) рН, в нижней части которого размещен проточный диафрагменный электролизер, а в верхней части – блок перемешивания, в котором размещены датчик

2

рН-метра (6) и гуммированная сферическая загрузка из гексафerrита бария (5), а с наружной стороны размещен соленоид (7). При этом датчик рН-метра и нефелометр данного устройства соединены со входами усилителя (18) рН-метра и усилителя (17) нефелометра, а их выходы – со входом компаратора (24), выход которого соединен последовательно с входом регулятора напряжения (25) и выпрямителем (26), второй выход усилителя (18) рН-метра соединен с входом другого компаратора (19), соединенным с задающим устройством (20), выход которого последовательно соединен с независимым регулятором напряжения (21) и выпрямителем (22).

10 Способ, согласно изобретению, состоит в том что отбирают пробы электролита в непрерывном режиме, нейтрализуют до рН 3,5...4,1 щелочным реагентом, полученным при электрохимическом генерировании ОН⁻ ионов, с образованием коллоидного осадка гидроксида железа(III), концентрацию которого затем определяют по оптической плотности нефелометрическим анализом при длине волны 342 нм.

15 П. формулы: 3

Фиг.: 2

Descriere:

Invenția se referă la o instalație de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată, la un dispozitiv și un procedeu de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare și poate fi utilizată în producția galvanică pentru restabilirea pieselor uzate ale mașinilor și mecanismelor.

Este cunoscut un procedeu de regenerare a electrolitului 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/m²·s 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, raportul timpului sumar de polarizare a impulsurilor ale ambelor etape la timpul pauzei t_p dintre impulsuri fiind de $(t^{k1} + t^{k2}) : t_p = 1 : (1...1,5)$. În calitate de electrozi volumici poroși penetrabili se utilizează materialele fibrocarbonice [1].

Este cunoscută o instalație pentru regenerarea electrochimică a electrolitului de fierare oxidat, care include o baie galvanică în care este amplasat vertical un bloc electrodic, care conține un cilindru perforat, o tijă amplasată coaxial și unită la o sursă de curent electric. Totodată, tija în partea superioară este fixată prin intermediul unui arc cu un dispozitiv excentric acționat de un motor amplasat pe brațul de fixare; de tijă, cu ajutorul unor bușe, sunt fixați orizontal alternativ anodi de plasă uniți cu conductorul central și catodi volumici poroși penetrabili uniți cu conductorul periferic și executați dintr-un aliaj al fierului în formă de spumă metalică, iar distanța dintre anodi și catodi este de 5...10 cm [2].

Dezavantajele acestor soluții constau în aceea că implică mari cheltuieli de energie și muncă, iar din lipsa controlului continuu al ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare ele nu asigură posibilitatea reglării automate a procesului de regenerare a electrolitului.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de control analitic al fierului trivalent în mediu apos, care include introducerea reactivului cu formarea compusului pentru determinarea lui fotocolorimetrică ulterioară la filtru de lumină verde. În acest scop în soluție sunt introduși ioni de tiocianați cu care ionii de fier(III) formează un compus complex colorat. Acest procedeu poate fi aplicat, în special, la analiza electroliților de fierare oxidați de înaltă concentrație, în soluțiile cărora se acumulează ioni de fier(III) ca rezultat al oxidării ionilor de fier(II) cu oxigenul din aer și a proceselor anodice, ceea ce duce la înrăutățirea calității acoperirilor de fier și la degradarea electrolitului [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că procedeul este prevăzut pentru o singură analiză și nu este posibil pentru un control continuu al ionilor de Fe(III) în sistemele automatizate de dirijare a procesului de regenerare a electroliților de fierare oxidați.

În calitate de cea mai apropiată soluție servește și instalația pentru regenerarea electrochimică a soluțiilor electroliților de fierare oxidați, care include un bloc electrodic, în care sunt amplasați un anod solubil și un catod volumic poros penetrabil. Blocul este montat într-o baie galvanică, spațiul anodic este separat de spațiul catodic printr-o membrană, iar prin electrodul volumic poros penetrabil are loc recircularea electrolitului, care este pompat cu ajutorul unei pompe, asigurându-se astfel regenerarea electrochimică, iar în calitate de electrod volumic poros penetrabil este utilizat materialul carbonic fibros [4].

Dezavantajele acestei instalații constau în faptul că astfel de instalație nu asigură posibilitatea reglării automate a procesului de regenerare a electrolitului, iar reducerea ionilor de Fe(III) până la Fe(II) decurge insuficient și cu un consum sporit de energie electrică. În afară de aceasta materialul carbonic fibros utilizat în calitate de electrod nu este suficient de rezistent în procesele electrochimice și este supus distrugerii treptate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în majorarea eficacității și a siguranței tehnologiei de regenerare fără reagenți a electroliților de fierare oxidați și diminuarea cheltuielilor energetice.

Problema se rezolvă prin aceea că dispozitivul de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare include un electrocorector cilindric de pH, în partea inferioară a căruia este amplasat un electrolizor în flux cu diafragmă, unit cu un

racord de admisie a soluției de clorură sau de sulfat de sodiu. Totodată în electrolizor sunt amplasați un catod de oțel executat în formă de arc și un anod de grafit, separați printr-o diafragmă, iar în partea superioară este amplasat un bloc de amestecare cu încărcătură sferică gumată din hexaferit de bariu, magnetizată până la saturație, iar de
5 partea exterioră este amplasat un solenoid, blocul fiind unit cu un racord pentru admisia dozată a soluției de electrolit, precum și cu un racord pentru evacuarea soluției coloidale formate, unit cu un nefelometru în flux, pe lângă aceasta partea superioară a electrocorectorului de pH este dotată cu un senzor al pH-metrului.

Problema se mai rezolvă prin procedeul de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare, care constă în aceea că se selectează probe de electrolit în regim continuu, se neutralizează până la un pH de 3,5...4,1 cu un reactiv alcalin, obținut prin generarea electrochimică a ionilor OH⁻ în dispozitivul de control analitic al conținutului ionilor de fier(III), cu formarea sedimentului coloidal de hidroxid de fier(III), concentrația căruia apoi se determină după densitatea optică prin analiza
15 nefelometrică la lungimea de undă de 342 nm.

Instalația de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată include un bloc de regenerare, dotat cu racorduri de admisie și de evacuare a electrolitilor de lucru și auxiliar, în care este amplasat un catod volumic poros penetrabil din nichel spumat și un anod, separați printr-o diafragmă, formând spațiul anodic, unit
20 prin intermediul unei pompe la un vas cu electrolit auxiliar, și spațiul catodic, unit la o baie galvanică printr-o conductă de recirculare, la care este unit dispozitivul de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) prin racordurile de admisie dozată a electrolitului de lucru și de evacuare a soluției coloidale formate. Totodată senzorul pH-metrului și nefelometrul acestui dispozitiv sunt uniți cu intrările amplificatorului pH-metrului și al nefelometrului, iar ieșirile lor – cu intrarea unui comparator, ieșirea căruia
25 este unită în serie cu intrarea unui regulator de tensiune și cu un redresor, cu posibilitatea asigurării reglării densității curentului la electrozii blocului de regenerare, iar a doua ieșire a amplificatorului pH-metrului este conectată cu intrarea altui comparator, care este unit cu un dispozitiv de reglare, ieșirea căruia este unită în serie cu un regulator de tensiune independent și cu un redresor pentru reglarea curentului la electrocorectorul de pH.

Rezultatul tehnic al invenției constă în majorarea eficacității și a siguranței tehnologiei de regenerare fără reagenți a electrolitilor de fierare oxidați și diminuarea cheltuielilor energetice.

In calitate de catod volumic poros penetrabil cu structură celulară pentru regenerarea electrolitilor oxidați de fierare este utilizat un nou tip de material industrial – nichel
35 spumat, care se caracterizează prin densitate specifică scăzută, suprafață activă sporită – 500...4000 m²/m³, o porozitate de 80...97% și rezistență hidraulică scăzută.

O particularitate a electrolitilor pentru obținerea acoperirilor de fier este valoarea mică a pH-ului în limitele 1,5...2,0. Curbele de titrare demonstrează diferența mare a valorilor pH-ului de formare a hidroxizilor ionilor de fier(III), care formează hidroxizi în limitele pH=3,5...4,1, în timp ce ionii de Fe(II) formează hidroxizi la pH=7,5...8. În aceste condiții, alți ioni ai metalelor (Ni²⁺, Co²⁺ ș. a.), care pot fi prezenți în soluție la obținerea aliajelor electrolitice, la fel formează hidroxizi la valori mai mari ale pH-ului. De aceea
45 este posibilă aplicarea metodei nefelometrice de determinare a ionilor de fier(III) la un pH controlat în limitele menționate, când are loc legarea completă a ionilor de Fe(III) în formă de hidroxid și formarea numai a particulelor coloidale de Fe(OH)₃. Curba de calibrare a dependenței D – C^{Fe(III)} (fig.1), reprezintă o linie dreaptă. Acest fapt face posibilă aplicarea metodei propuse de control analitic la elaborarea sistemului de reglare automată a procesului de regenerare a electrolitilor de fierare.

Astfel, dozarea uniformă și continuă a electrolitului de fierare, concomitent cu dozarea uniformă a soluției de clorură sau de sulfat de sodiu, care asigură generarea electrochimică a ionilor de OH⁻, în toate cazurile duce la formarea Fe(OH)₃, concentrația căruia este proporțională cu conținutul ionilor de fier(III) în electrolitul de
55 fierare. Aceasta permite de a utiliza analiza nefelometrică în suspensii.

În fig. 2 este reprezentată schema instalației de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată a procesului și dispozitivului de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare.

Dispozitivul include electrocorectorul 1 de pH cu capacitatea cu soluție auxiliară de clorură de sodiu, catodul 2, diafragma separatoare 3, anodul 4, încărcătura sferică gumată din hexaferit de bariu, magnetizată până la saturație 5, senzorul pH-metrului 6 și solenoidul 7 în set cu regulatorul de tensiune, nefelometrul 16, care se include în
 5 instalația de regenerare a electrolitului de fierare cu reglare automată, care conține blocul de regenerare 11, în care este amplasat catodul volumic poros penetrabil din nichel spumat 12 și anodul 14, separați prin diafragma 13, baia galvanică 8, dotată cu pompa circulantă 9 și conductă 10. Schema blocului de reglare automată conține nefelometrul în flux 16, amplificatorul 17 nefelometrului și amplificatorul 18 pH-
 10 metrului, conectat la comparatorul 19, care are legătură cu ieșirea dispozitivului de reglare 20, iar ieșirea comparatorului 19 este unită cu regulatorul de tensiune 21 și prin el cu redresorul 22. A doua ieșire a amplificatorului 18 semnalului pH-metrului este conectată la blocul de comparare 23, iar prin acesta cu comparatorul 24, ieșirea căruia este conectată cu regulatorul de tensiune 25, care reglează redresorul 26 pentru aplicarea
 15 curentului continuu la electrozii blocului de regenerare 11.

Deoarece ionii de Fe(III) în electroliții de fierare, acumulându-se permanent în urma proceselor de oxidare care au loc în timpul electrolizei, înrăutățesc calitatea acoperirilor și le uzează odată cu formarea hidroxizilor în soluție, și în special în zona din apropierea catodului, este necesară regenerarea continuă a electrolitului. Pentru estimarea
 20 conținutului ionilor de Fe(III) se propune de a utiliza proprietatea lor de formare a hidroxizilor la valori scăzute ale pH-ului pentru controlul concentrației acestora în electrolitul de lucru. Acest fapt face posibilă aplicarea metodei de determinare a ionilor de fier(III) la un pH controlat în limitele 3,5...4,1, când are loc legarea completă a ionilor de Fe(III) în formă de hidroxid. Curba de calibrare a dependenței $D - C^{Fe(III)}$,
 25 determinată cu ajutorul fotocolorimetrului ФЭК-56М, reprezintă o linie dreaptă (fig.1). De aceea este posibilă aplicarea acestei metode de control analitic în sistemul de reglare automată a procesului de regenerare a electroliților de fierare.

Instalația funcționează astfel.

În volumul electrocorectorului cilindric 1 de pH, separat prin diafragma 3 în spațiul anodic și spațiul catodic, este debitată cu ajutorul unei micropompe-dozator soluția de
 30 5% de clorură sau de sulfat de sodiu, după care se conectează curentul electric continuu la electrozii 2 și 4. Datorită prezenței diafragmei 3, care separă anolitul recirculant, care se formează în procesul electrolizei, catolitul alcalin este direcționat în zona superioară, unde la magnetofluidizarea încărcăturii sferice gumate din hexaferit de bariu 5 în
 35 câmpul electromagnetic de la solenoidul 7 se amestecă uniform cu electrolitul de fierare dozat în microcantități (2...3 mL/min) până la atingerea pH=3,5...4,1, valoare înregistrată de senzorul pH-metrului 6. Astfel, valoarea prestabilită a pH-ului se asigură prin reglarea densității curentului catodic de la redresorul 22 cu menținerea vitezei constante de debitare a soluției de 3...5% de clorură sau de sulfat de sodiu. Ca rezultat al
 40 amestecării soluției alcaline cu electrolitul de fierare în cazul prezenței în acesta a ionilor de Fe^{3+} se formează particule coloidale de hidroxid de fier(III) ($Fe(OH)_3$), care în condiții de flux în formă de suspensie ajung în cuva nefelometrului 16. Totodată, datorită diferenței mari a valorilor pH-ului de formare a hidroxizilor ionilor de Fe(III), care se precipită la pH=3,5...4,1, ionii de Fe(II) (ca și alți ioni ai metalelor, inclusiv
 45 nichel, cobalt ș.a.), care reprezintă baza electroliților și care formează hidroxizi la $pH \geq 7,5...8,0$, rămân în stare solubilă. În condiția dozării uniforme a soluțiilor se exclude eroarea măsurărilor. Soluția revine în conductă de recirculare 10, influența ei fiind una minimă asupra soluției electrolitului de fierare, de unde cu ajutorul pompei 9 se introduce în blocul de regenerare 11.

Apoi electrolitul de fierare sub acțiunea suprapresiunii trece prin catodul poros 12, unde este asigurată reducerea electrochimică a ionilor de Fe^{3+} până la Fe^{2+} , după care electrolitul regenerat iarăși este introdus în baia galvanică 8. În același timp, în spațiul anodic al blocului 11, amplasat între anodul 14 și diafragma 13, circulă cu ajutorul
 50 pompei 15 soluția neutră de 3...5% de NaCl sau Na_2SO_4 pentru decuplarea circuitului electric în acest bloc.

Viteza și eficacitatea regenerării se află într-o dependență directă de densitatea curentului aplicat, care este cel mai dinamic parametru pentru dirijarea acestui proces.

Alți parametri (viteza fluxului, grosimea electrodului ș.a.) pot fi stabiliți invariabili pentru anumite condiții. Astfel, la concentrația de $(5,5...8,9) \cdot 10^{-2}$ mol/l de ioni Fe^{3+} procesul de regenerare trebuie efectuat la densități mari ale curentului – până la $12...15$ A/dm², iar pe măsura scăderii concentrației până la limita minimă admisibilă acest proces poate fi efectuat la densități mai mici ale curentului – $3...5$ A/dm². Optimizarea acestui proces de regenerare în regim automat diminuează considerabil cheltuielile energetice și permite majorarea calității acoperirilor de fier obținute.

Sistemul de dirijare, care este un tot întreg, este divizat funcțional în două părți, prima dintre care reglează densitatea curentului în electrocorectorul 1 de pH pentru menținerea acidității constante a dozelor neutralizate destinate pentru analiza electrolitului de fierare cu ajutorul senzorului pH-metrului 6, iar partea a doua reglează densitatea curentului în blocul de regenerare 11 în dependență de indicațiile nefelometrului 16, care înregistrează conținutul cantitativ de hidroxid de fier(III).

Reglarea automată a procesului de regenerare a electrolitului de fierare oxidat se realizează astfel.

Pe măsura decurgerii electrolizei în electrocorectorul 1 de pH se stabilește valoarea prestabilită a pH-ului în spațiul catodic, aceasta fiind înregistrată de senzorul pH-metrului 6, semnalul de la care se transmite prin amplificatorul 18 atât la blocul de separare a comparatorului 19, cât și la intrarea în blocul de comparare 23. Dispozitivul de reglare 20, conectat cu comparatorul 19 cu ajutorul mecanismului de execuție din regulatorul de tensiune 21 dirijează redresorul 22, asigurând densitatea de curent necesară la electrozii 2 și 4. Ca rezultat al electrolizei apei sub acțiunea curentului continuu pe catod se eliberează ioni OH^- și se stabilește valoarea dată a pH-ului, care condiționează alcalinizarea spațiului catodic în camera catodică, care duce la formarea suspensiei de hidroxid de fier(III).

Concentrația particulelor formate de hidroxid de fier(III) în suspensie, înregistrată de nefelometrul 16, formează semnalul corespunzător, care se amplifică cu ajutorul amplificatorului 17 și ajunge la blocul de comparare 23, apoi la comparatorul 24, care transmite semnalul la mecanismul de executare – regulatorul de tensiune 25, micșorând sau majorând automat curentul de la redresorul 26, optimizând procesul de regenerare a electrolitului de fierare și facilitând diminuarea cheltuielilor energetice.

Exemplu de realizare a invenției

Experimentele au fost efectuate având ca bază soluții model cu utilizarea electrolitului de fierare cu componența standard, ce conține 300 g/L $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, pH=1,0 la temperatura de $60 \pm 2^\circ C$. Conținutul inițial de ioni de Fe^{3+} în electrolit a fost de 2,8 g/L. Volumul electrolitului regenerat în experiment a fost de 1 L. În calitate de catod volumic poros a fost utilizat nichelul spumat cu suprafața de gabarit de 0,25 dm², grosimea electrodului de 1 cm și suprafața activă de 30 cm²/cm³, viteza fluxului (30 mL/min) 0,5 mL/s·cm², durata fiecărui experiment 1 oră. Densitatea de gabarit a curentului catodic, calculată la suprafața poroasă activă a electrodului a fost de 1,0, 3,0 și 5,0 A/dm².

Reglarea procesului de regenerare a electrolitului oxidat s-a efectuat automat conform invenției propuse. În procesul de electroliză în camera catodică a electrocorectorului de pH automat a fost stabilit regimul de electroliză astfel încât să se mențină valoarea pH în limitele 3,5...4,1 prin reglarea automată a densității curentului catodic la o viteză constantă a fluxului (clorurii de sodiu), iar în partea superioară cu viteză constantă au fost introduse microdoze de electrolit de fierare oxidat pentru a asigura decurgerea deplină a reacției de formare a hidroxidului de fier(III), înregistrat de nefelometrul (16). Apoi cu ajutorul dispozitivelor secundare 17, 18, 20 și 23 au fost scoase semnalele de eroare, determinate de diferența pH-lui, a concentrației hidroxidului de fier(III), care cu ajutorul comparatoarelor 19 și 24 și a reglatoarelor de tensiune 21 și 25 reglează alimentarea redresoarelor 22 și 26, dirijând astfel procesul de electroliză și menținându-l la un nivel optim.

Concomitent au fost efectuate experimente conform celei mai apropiate soluții. Rezultatele sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr. experimen- tului	Densitatea curentului catodic, i^{gab} , A/dm ²	Timpul electrolizei, min			Consumul specific de energie electrică, kW-oră
		Conținutul de ioni Fe ³⁺ in electrolitul regenerat, g/L			
		20	40	60	
Conform invenției					
1.	1,0	0,8	0,3	0,15	0,28
2.	3,0	0,6	0,25	0,1	0,46
3.	5,0	0,4	0,1	0,08	0,6
Conform celei mai apropiate soluții					
4.	10,0 (Curent in impulsuri)	1,2	0,8	0,25	1,0

- 5 Din rezultatele obținute rezultă că concentrația ionilor de Fe(III) în electrolitul regenerat conform invenției peste 0,5...1 oră de electroliză se diminuează până la valori destul de mici, care corespund concentrației optime în electrolitul de fierare. Totodată, comparativ cu cea mai apropiată soluție, cheltuielile energetice se diminuează cu 40...80% și de 3 ori se majorează eficacitatea procesului de regenerare, caracterizată prin concentrația remanentă de ioni de Fe(III) în electrolit, ceea ce demonstrează atingerea scopului invenției.

15

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. MD 4032 B1 2010.04.30
2. MD 211 Y 2010.05.31
3. Кульский Л. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, Наукова Думка, 1980, с. 345-346
4. SU 1254066 A1 1986.08.30

(57) Revendicări:

1. Dispozitiv de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare, care include un electrocorector cilindric de pH, în partea inferioară a căruia este amplasat un electrolizor în flux cu diafragmă, unit cu un racord de admisie a soluției de clorură sau de sulfat de sodiu, totodată în electrolizor sunt amplasați un catod de oțel executat în formă de arc și un anod de grafit, separați printr-o diafragmă, iar în partea superioară este amplasat un bloc de amestecare cu încărcătură sferică gumată din hexaferit de bariu, magnetizată până la saturație, iar de partea exterioară este amplasat un solenoid, blocul fiind unit cu un racord pentru admisia dozată a soluției de electrolit, precum și cu un racord pentru evacuarea soluției coloidale formate, unit cu un nefelometru în flux, pe lângă aceasta partea superioară a electrocorectorului de pH este dotată cu un senzor al pH-metrului.

2. Procedeu de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare, care constă în aceea că se selectează probe de electrolit în regim continuu, se

neutralizează până la un pH de 3,5...4,1 cu un reactiv alcalin, obținut prin generarea electrochimică a ionilor OH⁻ în dispozitivul de control analitic al conținutului ionilor de fier(III), definit în revendicarea 1, cu formarea sedimentului coloidal de hidroxid de fier(III), concentrația căruia apoi se determină după densitatea optică prin analiza nefelometrică la lungimea de undă de 342 nm.

3. Instalație de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată, care include un bloc de regenerare, dotat cu racorduri de admisie și de evacuare a electroliților de lucru și auxiliar, în care este amplasat un catod volumic poros penetrabil din nichel spumat și un anod, separați printr-o diafragmă, formând spațiul anodic, unit prin intermediul unei pompe la un vas cu electrolit auxiliar, și spațiul catodic, unit la o baie galvanică printr-o conductă de recirculare, la care este unit dispozitivul de control analitic al conținutului ionilor de fier(III), definit în revendicarea 1, prin racordurile de admisie dozată a electrolitului de lucru și de evacuare a soluției coloidale formate, totodată senzorul pH-metrului și nefelometrul acestui dispozitiv sunt uniți cu intrările amplificatorului pH-metrului și al nefelometrului, iar ieșirile lor – cu intrarea unui comparator, ieșirea căruia este unită în serie cu intrarea unui regulator de tensiune și cu un redresor, cu posibilitatea asigurării reglării densității curentului la electrozii blocului de regenerare, iar a doua ieșire a amplificatorului pH-metrului este conectată cu intrarea altui comparator, care este unit cu un dispozitiv de reglare, ieșirea căruia este unită în serie cu un regulator de tensiune independent și cu un redresor pentru reglarea curentului la electrocorectorul de pH.

Șef Secție:	IUSTIN Viorel
Examinator:	LEVIȚCHI Svetlana
Redactor:	LOZOVANU Maria

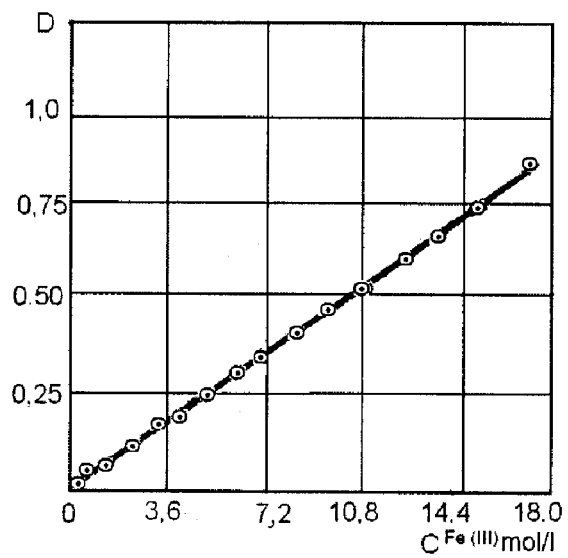


Fig. 1

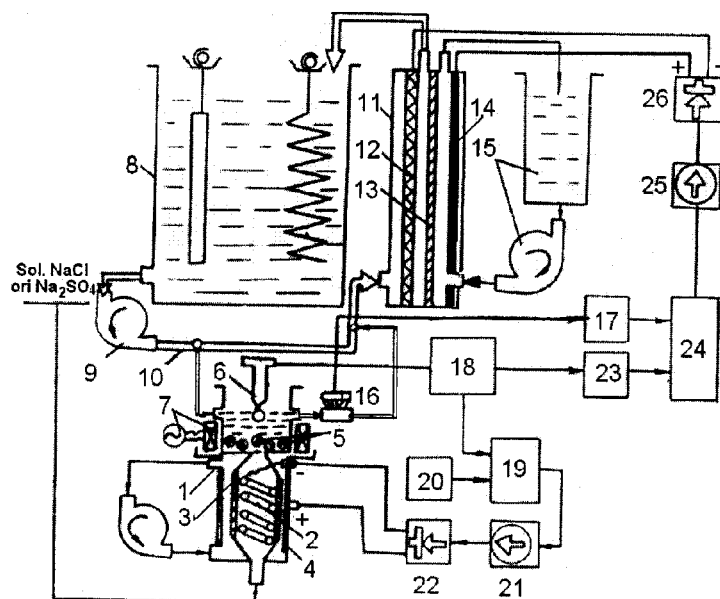


Fig. 2

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2012 0018 (22) Data depozit: 2012.02.16 (71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (54) Titlul: Dispozitiv și procedeu de control analitic al conținutului ionilor de fier(III) în electrolitul de fierare și instalație de regenerare electrochimică a electrolitului de fierare cu reglare automată (32) Data de prioritate recunoscută: Raport de documentare internațională: ☐ da		
II. Clasificarea obiectului invenției: (51) Int.Cl: <i>C25D 21/18</i> (2006.01) <i>C25F 7/02</i> (2006.01) <i>C25C 1/06</i> (2006.01) <i>C25D 3/20</i> (2006.01) <i>G01N 21/82</i> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative) MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): a) <i>C25D 21 C25D 3 C25F 7/02 G01N 21 C25C 1/06</i> b) termeni caracteristici în limba română: „electrolit fierar”, regenerare, electrolizor, flux, nefelometru, „reglar automat”, «control analit», continuu "Worldwide" (Espacenet): a) <i>C25D 21 C25D 3 C25F 7/02 G01N 21 C25C 1/06</i> b) termeni caracteristici în limba engleză: iron-plating, regener*, flow, nephelomet*, „automat* control*”, ferric, ferrous, contin*, analyz* EA, CIS (Eapatis), FIPS(RU), SU: a) <i>C25D 21* C25D 3* C25F 7/02 G01N 21* C25C 1/06</i> b) termeni caracteristici în limba rusă: «электрол* железнен*», регенер*, проточн*, нефелометр*, «автоматич* регулиров*», анализ, непрерывн*		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate Кульский Л. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, Наукова Думка, 1980, с. 345-346		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 3455 F1 2007.12.31	1-3

A	MD 3661 F1 2008.07.31	1-3
A	SU 346389 A1 1972.07.28	1-3
A	SU 1182094 A1 1985.09.30	1-3
A	SU 1502668 A1 1989.08.23	1-3
A	JP 2019500 A 1990.01.23	1-3
A	JP 63259089 A 1988.10.26	1-3
A	JP 2175900 A 1990.07.09	1-3
A	JP 5331696 A 1993.12.14	1-3
A	JP 8176853 A 1996.07.09	1-3
A	JP 2006312785 A 2006.11.16	1-3
A, D	MD 4032 B1 2010.04.30	1-3
A, D	MD 211 Y 2010.05.31	1-3
A, D, C	Кульский Л. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, Наукова Думка, 1980, с. 345-346	1-2
A, D, C	SU 1254066 A1 1986.08.30	1-3
A	MD 2504 F1 2004.07.31	1-3
A	MD 528 F1 1996.04.30	1-3
A	JP 10038830 A 1998.02.13	1-3
A	JP 1057149 A 1989.03.03	1-3

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

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
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării 2013.03.19

Examinator

LEVIȚCHI Svetlana