



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 00894**

(22) Data de depozit: **13.10.2004**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.07.2011** BOPI nr. **7/2011**

(41) Data publicării cererii:

30.06.2010

BOPI nr. **6/2010**

(73) Titular:

- **STOICOVICIU IOAN CORNEL**,
STR. GEORGE COȘBUC NR. 5, AP. 54,
BAIA MARE, MM, RO;
- **CRISTEA MIHAI ȘTEFAN**, STR.OLTENIEI
BL.2B, SC.A, ET.2, AP.7, BAIA MARE, MM,
RO;
- **CRISTEA MIHAI**, STR. GRIGORE MOISIL
NR. 4, BL. 6, SC. 3, ET. 3, AP.103,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- **STOICOVICI DINU IOAN**,
STR. NARCISELOR NR.1, AP.59,
BAIA MARE, MM, RO

(72) Inventatori:

- **STOICOVICIU IOAN CORNEL**,
STR. GEORGE COȘBUC NR. 5, AP. 54,
BAIA MARE, MM, RO;
- **CRISTEA MIHAI ȘTEFAN**, STR. OLTENIEI
BL. 2B, SC.A, ET.2, AP.7, BAIA MARE, MM,
RO;
- **CRISTEA MIHAI**, STR. GRIGORE MOISIL
NR. 4, BL. 6, SC. 3, ET. 3, AP.103,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- **STOICOVICI DINU IOAN**,
STR. NARCISELOR NR.1, AP.59,
BAIA MARE, MM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 117973 B1

(54)

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE ELECTROLIZĂ PENTRU RAFINAREA ELECTROLITICĂ A METALELOR, DEPUNERI GALVANICE ȘI ACOPERIRI ELECTROLITICE



RO 125542 B1

1 Invenția se referă la procedeu și o instalație de electroliză pentru rafinarea electro-
litică a metalelor, depunerile galvanice și acoperirile electrolitice.

3 În prezent, sunt cunoscute și utilizate la nivel industrial celule de electroliză pentru
rafinarea electrolitică a metalelor, cu anodi și catodi multipli (Uzinele „PHÖNIX”, *Carte tehnică*
5 *a uzinei, Capitolul rafinarea electrolitică a cuprului*), cu catodi din foi de Ti (International
Nickel Co. of Canada Ltd., **FR 2289635**, cu anodi de Ti (Dzhaparidze L. N. și colaboratorii,
7 **US 4069116**), cu curenți pulsatorii având perioadă stabilită de inversare a curentului electric
continuu, precum și celule de electroliză la care se utilizează ultrasunete (M. Schepfei,
9 *Dispozitive cu ultrasunete*, vol. I, II, Editura Tehnică, București, 1989, vol. 1, p. 75; vol. II,
pp. 10-50). Este de asemenea cunoscută utilizarea acestora pentru obținerea unor perfor-
11 manțe ridicate la exploatarea electrochimică a acumuloarelor (Ilie Gavrilă, *Ultrasonarea*
acumuloarelor electrice, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1985), toate având
13 multiple dezavantaje, cum sunt: randamentele de curent electric scăzute și în mare măsură
puțin controlate, depuneri și electrocristalizări neuniforme, conducând la excrescențe care
15 trebuie debitate în timpul electrolizei, supratensiuni de hidrogen și oxigen, polarizări de
concentrație, căderi spontane de tensiune etc.

17 Brevetul **RO 117973 B1** se referă la un procedeu și o instalație pentru electroliza
apei. Instalația pentru electroliza apei este prevăzută cu un generator de înaltă frecvență
19 legat la electrozii celulei prin două condensatoare, o sursă de radiații ultraviolete și o pompă
pentru recircularea electrolitului. Efectul curentului electric de înaltă frecvență, aplicat paralel
21 cu alimentarea în curent continuu, asupra circuitelor electrice exterioare celulei de elec-
troliză, se face cu ajutorul unor ferite, iar pentru creșterea eficienței procesului de electroliză,
23 electrozii sunt iradiați cu ajutorul unei surse externe de radiații ultraviolete.

25 Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție constă în creș-
terea conductivității generale a electrolitului și anularea supratensiunii hidrogenului și oxii-
genului, în scopul măririi considerabile a randamentului de curent în procesul de electroliză.

27 Procedeu de electroliză pentru rafinarea electrolitică a metalelor, depuneri galvanice
și acoperiri electrolitice în fază lichidă elimină dezavantajele enunțate, prin aceea că se
29 aplică concomitent pe electrozi și pe o grilă de inox dispusă între aceștia, un curent electric
continuu de 3 V și un curent electric alternativ având frecvența de $1 \times 10^6 \dots 9,7 \times 10^6$ Hz și tensi-
31 unea de 12 V, generat de un generator de înaltă frecvență alimentat cu un curent constant
cu pantă reglabilă, pentru a produce o deviere a frecvenței impulsurilor de la intrare în sem-
33 nale în trepte sau dinți de fierăstrău și având frecvența, energia și semnalele prestabilite în
funcție de caracteristicile ionilor din electrolit și ale stratului dublu electric, de procesele redox
35 implicate și fenomenele secundare efectiv prezente în electrolit.

37 Instalația de electroliză pentru rafinarea electrolitică a metalelor, depuneri galvanice
și acoperiri electrolitice de orice fel în fază lichidă conține o celulă de electroliză prevăzută
cu anod și catod, generator de curent continuu, generator de curent alternativ de înaltă frec-
39 vență și condensatoare, între anod și catod fiind dispusă o grilă constituită dintr-o plasă din
sârmă de oțel inox cu grosimea de 0,1 mm și cu ochiuri de 3 mm, plasa de sârmă fiind mon-
41 tată pe un cadru rigid tot din oțel inox, având lungimea și înălțimea identice cu cele ale ano-
dului și catodului.

43 Invenția prezintă următoarele avantaje:

45 - prezența grilei influențează pe plan major migrarea ionilor, în sensul că îi dirijează
pe traseu și le mărește viteza, îmbunătățind substanțial conductivitatea generală a
electrolitului etc.

47 - anulează supratensiunea hidrogenului și oxigenului, mai ales în electrolizele în
mediu acid;

RO 125542 B1

- înlătură polarizația de concentrare și mărește viteza de migrare a ionilor în electrolit;	1
- pe seama frecvenței ridicate a curentului electric alternativ, pătura de electroni hidratați și acționează ca agent reductiv chiar în stratul 1, dublu difuz electric, măbind foarte mult randamentul de curent al electrolizei.	3
Procedeul și instalația conform invenției sunt destinate pentru rafinarea electrolitică a metalelor, la depuneri galvanice, la acoperiri electrolitice de orice fel în faza lichidă și constau în aplicarea unui curent de înaltă frecvență (aproximativ 10^6 herz) peste curentul electric continuu și în controlul asupra mobilității $\mu_{+,-}$ a ionilor.	5
Suplimentarea curentului electric alternativ este dată de un generator de înaltă frecvență, alimentat cu un curent constant cu pantă reglabilă prin tensiunea U dacă $E > U$, cu frecvență comandată de tensiunea la intrare cu un șir de impulsuri scurte negative când tranzistorul T comandă numai periodic, la intervale scurte (10^{-10} s) obținându-se în acest fel și o divizare a frecvenței impulsurilor de la intrare cu semnale în trepte sau dinți de fierăstrău, generatorul fiind dotat cu diode <i>pnpn</i> .	9
Între anod și catod se instalează o plasă de sârmă cu ochiuri de 3 mm și sârmă de 0,1 mm, care este de forma electrozilor și este cuplată la generatorul de curent electric de înaltă frecvență și care operează alternativ, accentuând mobilitatea ionilor și, prin aceasta, conductibilitatea electrolitului.	15
Procedeul și instalația de electroliză conform invenției, de tip anod-grilă-catod (A.G.K.), elimină dezavantajele enunțate, prin aplicarea concomitentă atât a curentului electric continuu U_c (utilizat normal), cât și a unui curent electric alternativ de înaltă frecvență U_{if} , cu energia, frecvența și semnalele prestabilite ca rezultat al unui calcul ce ține cont de caracteristicile ionilor din electrolit, de existența stratului dublu electric, de procesele redox și de fenomenele secundare efectiv prezente în electrolit. Curentul electric de înaltă frecvență determină modificări în stratul dublu electric, asupra ionilor specifici absorbiți din stratul I, delimitate de planul Helmholtz (P.H.I.) și asupra cationilor și H_3O^+ solvați din stratul II, delimitat de planul Gavy (sau planul Helmholtz extern P.H.E), exercitând o labilizare a energiilor de hidratare a acestor doi ioni și a ionilor de hidroxid din apropierea catodului, cât și a anionilor și ionilor de hidroxil din apropierea anodului, până la limita la care individualizarea creează condiția desfășurării proceselor redox, chiar și la distanță de catod sau anod, în zonele electrozilor la limita periferică a stratului dublu electric, până unde sunt extinse semnalele curentului U_{if} și care aici, înscriu o rețea. Câmpul electric E_1 condiționează formarea de bule de hidrogen în zona catodică (nu pe catod), de oxigen în zona anodică și de aer în volumul de electrolit dintre catod și anod. La rândul lor, aceste bule de gaz, pe seama curentului continuu, formează un condensator cu distribuții de sarcini electrice, care sunt de asemenea comprimate și dilatate pe seama câmpului electric alternativ, cu fluctuații create de frecvența curentului, acumulând continuu energie, până când tensiunea superficială a peliculei de lichid, care include bula, este depășită prin explozie-implozie, moment în care sarcinile electrice sunt preluate de atomi, ionizându-se și creând premisele unei conducții superioare în electrolit, iar prin implantarea între catod și anod a unei plase de sârmă cuplată la generatorul de înaltă frecvență, aceasta va acționa în calitate de grilă, astfel încât în momentul în care acționează alternanța negativă, cationii sunt accelerați spre grilă (mai întâi) unde, atunci când ajung în dreptul ei, se instalează momentul de nul și, pe seama inerției și a câmpului electric continuu E_1 , își continuă traseul spre catod, iar după apariția alternanței pozitive, prin respingere, cationul este accelerat spre catod.	19
În mod similar, se desfășoară și acțiunea de dirijare a anionului spre anodul A , când acționează în tandem grila G și anodul A pe alternanță pozitivă, cu momentul de nul la schimbarea de la pozitiv la negativ. În acest fel se elimină total polarizația de concentrație în electrolit și crește implicit conducția, iar pentru asigurarea desfășurării acestor procese,	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 125542 B1

1 instalația de electroliză conform invenției este dotată cu un generator electric de înaltă frecvență, care alimentează curentul la catod și anod prin intermediul a doi condensatori C_1 și
3 C_2 , precum și la grila G amplasată între catodul K și anodul A , grila G fiind alimentată numai de curentul electric alternativ de aceeași frecvență ca și cel cu care se alimentează electrozii,
5 dar prin intermediul condensatorului C_5 . Utilizând această instalație, se asigură atât o desfășurare optimă a proceselor de redox la nivelul electrozilor, cât și a celui din electrolit, condiționat de migrarea ionilor și de conducția electrolitului, grila G acționând ca o pompă electronică în dublu sens, amplificând cu un factor a migrarea ionilor în raport cu aceea condiționată
7 doar de curentul electric continuu utilizat la electroliza obișnuită.

9 În electrochimie sunt conturate fenomenele spontane din electrolit, condiționate de procesul autoprotolitic al apei, de ionizarea substanței solvite, de hidratare, a energiilor implicate în aceste procese, precum și de structura și caracteristicile acestora, dar și fenomenele care apar la introducerea în electrolit a două plăci metalice, una servind drept catod și va constitui polul negativ, alta servind drept anod, respectiv polul pozitiv, cu apariția unui strat dublu electric la interfața plăcii metalice cu electrolitul (fig. 1a, 1b) având profilul potențialului electric (fig. 1c). În condițiile electrolizei cu curent electric continuu, caracteristicile ionilor sunt date în tabelul 1 pentru electronul e^- , hidroxidul HO^- hidroxoniuil H_3O^+ . În fig. 2 se redă profilul stratului dublu electric după perturbarea acestuia, sub influența curentului electric alternativ de înaltă frecvență, astfel că dacă, în condiții normale, câmpul electric coulombian E din stratul dublu electric prezintă valori de $10^5 \dots 10^7$ V/cm cu constantele dielectrice D_j în primul strat și D_r în stratul doi, dau o capacitate de integrare K de forma:

$$23 \quad \frac{1}{K} = \frac{1}{K_j} + \frac{1}{K_r} = \frac{4\pi\delta_1}{D_j} + \frac{4\pi(\delta_2 - \delta_1)}{D_r} \quad (1)$$

25 iar debitul volumetric v al electrolitului spre electrod este influențat de coeficientul de difuzie a ionului D , exprimat în $cm^2 \cdot s^{-1}$, de potențialul cinetic ξ și de viscozitatea electrolitului η , prin ecuația (2).

$$29 \quad v = \frac{D \cdot \mathcal{E} \cdot \xi}{4\pi\eta} \quad (2)$$

31 În „sine” este mai oportun să calculăm potențialul de curgere e_c , care depinde de variația presiunii electrostatice Δp în cele două straturi, de conductibilitatea electrolitului λ , în $Mho^{-1} \cdot cm^{-1}$, prin ecuația (3).

$$37 \quad \mathcal{E}_c = \frac{\Delta p \cdot D_h \xi}{4\pi\eta\lambda} \quad (3)$$

$$41 \quad \mu = \frac{D_h \xi}{4\pi\eta} \quad (4)$$

43 iar pe ξ îl putem calcula din ecuația (4), în care μ este mobilitatea ionului, în $cm^2 \cdot s^{-2} \cdot V^{-1}$ și D_h constanta dielectrică a apei, circa 70...80, din care dacă luăm $m = 40 \cdot 10^{-4} cm^2 \cdot s^{-2} \cdot V^{-1}$, $\eta = 1,5$ CP, atunci

$$51 \quad \xi = \frac{\mu \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta}{D_h} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 1,5 \cdot 40 \cdot 10^{-4}}{70} = 10,76 \cdot 10^{-4} V$$

RO 125542 B1

Atunci E este pentru $\Delta p = 15 \text{ atm}$.

$$\mathcal{E}_c = \frac{15 \cdot 70 \cdot 10 \cdot 76 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1,5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = \frac{11298 \cdot 10^{-4}}{37,68 \cdot 10^{-2}} = 299,84 \cdot 10^{-2} \text{ vcm}^{-1}; \quad \text{rot: } 3 \cdot \text{v} \cdot \text{cm}^{-1}$$

reprezentând valoarea potențialului de curgere în electrolitul ce conține un ion disociațat într-un câmp electric de curent continuu, suprapunând un curent electric alternativ de frecvență înaltă, însă atât potențialul cinetic, cât și cel de curgere este modificat pe seama influenței exercitate asupra ionului la acea frecvență proprie frecvenței lui de rezonanță, iar dacă luăm în considerare oscilatorul armonic ca și reper în stabilirea frecvenței de oscilație (G. Niac, N. Voiculescu, I. Bâidea, M. Preda, *Formule, tabele, probleme de fizico-chimie*, Editura Dacia, 1984, p. 238), formula de calcul a acestuia este dată de ecuația (4) (G. Niac, N. Voiculescu, I. Bâidea, M. Preda, *Formule, tabele, probleme de fizico-chimie*, Editura Dacia, 1984, p. 238).

$$\theta_v = \frac{Hv}{k}$$

cu:

- θ_v timpul de vibrație, în s^{-1} ;

- h și k constantele cu $6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ și $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}$

atunci v - frecvența de vibrație, în Hertz pe secundă va fi

$$v = \frac{\theta_v \cdot k}{h} = \frac{\theta_v \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}{6,6 \cdot 10^{-34}} = \frac{357,6 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}{6,6 \cdot 10^{-34}} = 0,74 \cdot 10^{-9} \text{ Hz până la } 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ Hz.}$$

Dacă $\theta_v = a \cdot T$, unde: a este cuprins între 1,2 și 2,2, iar $T = 298 \div 357,6^{\text{K}}$, obținem limitele frecvenței oscilatorului armonic, care oricum sunt superioare oscilațiilor electronilor, hidroxilului, hidroxilului hidratat din electrolit, care pe seama ionului format prezintă total alte valori privind oscilația de rezonanță, care se calculează recurgând la proprietățile ionilor din electrolit și făcând apel la ecuația frecvenței ultrasunetului pentru corpurile gazoase de forma ecuației (5)

$$v_g = \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{3 \cdot \gamma}{\rho}} \cdot P \quad (5)$$

aici

- v_g reprezintă valoarea frecvenței de rezonanță, în Hertz a masei gazoase;

- R raza moleculei gazului C_p/C_v ;

- ρ densitatea mediului (kg/m^3);

- P presiunea exercitată (superioară presiunii exercitate de mediul gazos).

Pentru a înscrie parametri ionilor în ecuația (5), se substituie termenii prin introducerea lui R_{ih} - raza ionului hidratat, al parametrului Stokes (simbolul St) dedus din dinamica fluidelor, în locul lui γ și a presiunii electrostatice P_e , astfel că ecuația (5) devine ecuația (6) de forma

$$v_{ih} = \frac{1}{2\pi R_{ih}} \sqrt{\frac{3 \cdot St}{\rho}} \cdot P_e, \quad (6)$$

RO 125542 B1

1 iar parametrul adimensional St (Stokes) se va calcula după ecuația (7)

$$3 \quad St = \frac{v_c \cdot t_r}{\rho \cdot L^2} \quad (7)$$

5 în care:

- 7 - v_c - viscozitatea cinematică a electrolitului;
- 7 - t_r - timpul de relaxare a ionului hidratat, în s;
- 7 - ρ densitatea electrolitului;
- 9 - L - lungimea elementară în direcția de deplasare a ionului.

Pe de altă parte, timpul de relaxare va fi calculat după ecuația (8) de forma:

11

$$13 \quad t_r = \frac{\mu_{0+,-} \cdot e_0^2 \cdot \chi \cdot \mathcal{E}}{6 \cdot D \cdot K \cdot T \cdot 300} \quad (8)$$

15 cu:

- 17 - $\mu_{0+,-}$ - mobilitatea standard a ionului, în $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$;
- 17 - χ - raza ionului hidratat exprimat în mm și transformat în nm;
- 19 - E - câmpul electric la interfața plăcii electrodului la care se aplică și curentul electric alternativ de înaltă frecvență (în calcul s-a luat $9 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$);
- 21 - D - coeficientul de difuzie al ionului, în $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- 21 - K - constanta lui Boltzman, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$;
- 23 - T - temperatura în grade Kelvin ($T = 25^\circ + 273^\circ = 298^\circ \text{K}$, în calcule s-a luat 300°K)
- 23 - 300 - de la numitor este factorul de transformare în u.e.s.

De asemenea, în ecuația (6), P_e va fi calculată după ecuația (9)

$$25 \quad P_e = \frac{\mathcal{E}_{\text{iox}}^2}{8\pi} (D_h - 1) \quad (9)$$

27

unde:

- 29 - E_{iox} - este potențialul redox al ionului;
- 29 - D_h - constanta dielectrică a electrolitului în stratul II (figura 1b).

31 În tabelul 1 sunt introduse valorile parametrilor e^- , HO^- , HO^+ liberi și hidratați.

Ion	n_V H_2O	R_{th} nm	R_i nm	$\mu_0 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	$D \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_i \cdot \text{V}$	Δ_0	$T_r \cdot \text{S}$ 10^{-20}	v_c 10^{-3}	P_2 at.	$v_{\text{th}} \cdot 10^{-6}$ Hz
e	5	0,4	0,28	30	4,8	-1,11	177	7,74	4,5	23,5	9,04
HO	5	0,5	0,3	20,55	5,23	-2,07	197,6	6,98	4,1	13,12	1,6
H_3O^+	6	0,96	0,38	36,29	9,34	2,25	349,8	1,15	2,7	15,52	0,7

37

39 Se calculează frecvența curentului electric alternativ prin stabilirea timpului de relaxare a ionului hidratat, după ecuația (8):

$$41 \quad t_r = \frac{30 \cdot 10^{-4} (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 0,4 \cdot 10^{-7} \cdot 9 \cdot 10^4}{6 \cdot 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 300} = \frac{30,72 \cdot 10^{-49}}{39,744 \cdot 10^{-28}} = \frac{30,72 \cdot 10^{-49}}{3,9744 \cdot 10^{-29}} = 7,73 \cdot 10^{-20} \text{ s}$$

43

45 Valoarea lui t_r calculată pentru electronul hidratat se introduce în ecuația (7) pentru calcularea parametrului Stokes:

$$47 \quad S_t = \frac{4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 7,74 \cdot 10^{-20}}{1,2 \cdot (0,4 \cdot 10^{-7})^2} = \frac{34,83 \cdot 10^{-23}}{0,192 \cdot 10^{-14}} = 181,4 \cdot 10^{-9} = 18,14 \cdot 10^{-10}$$

RO 125542 B1

Ținând cont de presiunea electrostatică la limita stratului dublu electric, calculat conform ecuației (9), avem:

$$P_e = \frac{(2,77)^2}{8 \cdot 3,24} = (78-1) = 23,5 \text{ at.}$$

Valoarea frecvenței ionului hidratat va fi, conform ecuației (6):

$$v_h = \frac{1}{2,34 \cdot 0,28 \cdot 10^{-9}} \sqrt{\frac{3 \cdot 18,14 \cdot 10^{-10}}{1,2}} \cdot 23,5 = 90,43 \cdot 10^5 = 9,043 \cdot 10^6 \text{ Hz.}$$

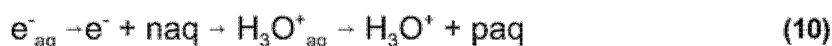
Aceasta este frecvența la care ionul hidratat din stratul dublu electric, prin perturbarea dată de curentul electric alternativ, este parțial sau total deshidratat și poate reacționa cu ionul de hidroxoniu care este și el deshidratat, prin ecuația:



punând în libertate hidrogenul atomic care singular are o viață scurtă (10^{-6} s) și se unește cu un alt hidrogen punând în libertate o energie de circa 40 kcal/mol, care apoi se comportă în sensul unirii sale cu alte molecule de hidrogen și formarea unei bule de formă limită între sferă și elipsoid, care preia sarcini electrice pozitive și negative înscriind un condensator electric, iar alături de bule de hidrogen se formează și cea de oxigen în zona anodică, precum și cea de aer în volumul electrolitului cuprins între catodul K și anodul A. Acestea, sub impulsul curentului alternativ de înaltă frecvență se comprimă și se dilată până la limita elasticității membranei care include aceste bule de gaz după care vor exploda, proces urmat imediat de o implozie care împrăștie gazul în electrolit dar și sarcinile care le deținea creând o energie suplimentară în agitare a mediului, în creșterea conductibilității lui, în eliminarea polarizației de concentrație. Totodată, contribuie și la modificarea structurii stratului dublu electric urcând energiile de acționare spre valorile celor de deshidratare a ionilor:

$$\Delta H_{e^-} = -37,8 \text{ kcal/mol} ; \Delta H_{HO_2^+} = -33,2 \text{ kcal/mol} \text{ și } \Delta H_{H_3O_2^+} = -50,4 \text{ kcal/mol},$$

iar prin eliberarea electronului poate da reacții redox



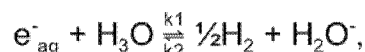
și



având perioada de 16 moli pe secundă, având viața medie de 780 μ s, iar constanta K de echilibru a reacției electronului cu apa este:

$$e^-_{aq} + H_2O \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} H + HO^-, \text{ cu } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{16}{2,3 \cdot 10^7} = 7 \cdot 10^7, \quad (12)$$

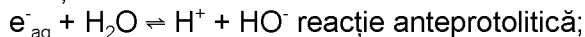
iar potențialul electronului redox a reacției:



este de -2,77 V, ducând la concluzia că în prezența curentului electric alternativ de înaltă frecvență electronul adsorbit și hidratat este eliberat și acționează individual în reacția de reducere a hidroxoniului în zona catodică și, paralel de oxidare a hidroxilului în zona anodului, într-o măsură care este determinată de numărul electronilor deshidratați, prin

RO 125542 B1

1 aceasta reducând consumul de curent electric în procesul general de electroliză, evaluându-
le prin reacțiile:



Prima reacție are $\Delta H_1 = 8,7$ kcal/mol, a doua $\Delta H_2 = -37,8$ kcal/mol, în ansamblu $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -25,1$ kcal/mol, iar a treia reacție are $\Delta H_3 = 64,5$ kcal/mol cu potențialul redox amintit -2,77 volți, ceea ce confirmă aportul electronului în procesul redox, acționând în special asupra ionilor de hidroxoniu pe care-i reduce încă în straturile 1 și 2, la limita celor două planuri Hemholtz (PHE) și Gavy (PHE) (figura 1b și figura 2), eliminând aproape în totalitate supratensiunea de hidrogen care, în electrolizele acide normale, reduce substanțial randamentul de curent. În plus, introducerea grilei G, prin potențialul ei determinat de tensiunea alternativă $U_{if} = U_C$, modifică distribuția câmpului electric dintre catod și anod controlând circulația electronilor prin migrarea ionilor, măriru-le viteza și amplificând cu factorul α , și deci curentul anodic va fi $i_A = I_1 + I_2 + I_G$ cu tensiunile $U_G = U_{if} = -U_{if}$, negativ = 3 V cu componentele pozitive $U_{G\text{mare}} = U_{if\text{pozitiv}} = 3 V_{ifp}$ și $U_{G\text{minim}} = -U_{if\text{negativ}} = 3 V$. Dacă U_A este tensiunea anodică, U_G este tensiunea de grilă atunci factorul de amplificare α va fi

$$\alpha = \frac{\frac{\partial i_A}{\partial U_G}}{\frac{\partial i_A}{\partial U_A}} = - \frac{\partial U_A}{\partial U_G} \Big|_{U_A} = \text{constant}$$

În regim dinamic, mărimile alternative din circuit sunt dictate de expresiile rezistenței interne a electrolitului, R_i , și de rezistența anodului R_a , astfel încât

$$i_A = \frac{\alpha U_G}{R_i + R_a};$$

$$U_A = -R_a i_a = - \frac{\alpha R_a}{R_i + R_a} U_G, \text{ iar } \alpha = \frac{U_a (R_i + R_a)}{R_a \cdot U_G}$$

Pentru $U_A = U_C + U_{if\text{pozitiv}} = 9 V + 3 V = 12 V$ și $R_i = 4\Omega$, $R_a = 2\Omega$, $U_G = 3 V_{if}$, U_G variază între 0 V și 6 V, în acest caz factorul α devine:

37 - pentru $U_G = 1V \rightarrow \alpha = \frac{12(4 + 2)}{2 \cdot 1} = \frac{72}{2} = 36;$

41 - pentru $U_G = 2V \rightarrow \alpha = \frac{12 \cdot 4 \cdot 6}{2 \cdot 2} = 78;$

43 - pentru $U_G = 3V \rightarrow \alpha = \frac{12 \cdot 7 \cdot 6}{2 \cdot 3} = 84;$

47 - pentru $U_G = 4V \rightarrow \alpha = \frac{12 \cdot 10 \cdot 6}{2 \cdot 4} = 90;$

51 - pentru $U_G = 5V \rightarrow \alpha = \frac{12 \cdot 13 \cdot 6}{2 \cdot 5} = 93,8;$

55 - pentru $U_G = 6V \rightarrow \alpha = \frac{12 \cdot 17 \cdot 6}{2 \cdot 6} = 102;$

RO 125542 B1

Fig. 5 reprezintă curba evoluției factorului de amplificare a în funcție de evoluția curentului anodic U_G și a rezistenței interne R_i . Menționând constantă rezistența la anod, tensiunea anodică U_A și ținând cont de valoarea frecvenței de aproximativ 10^6 Hz a curentului alternativ aplicat la grila G , timpul de operare al unei alternanțe este de 10^{-10} , astfel încât timpul de nul (de zero) al grilei G ar fi de 10^{-20} s, suficient pentru ionul a cărui accelerație a crescut pe seama unei alternanțe a curentului aplicat pe grila G să o depășească și să-și continue migrarea spre electrodul corespunzător, contribuind în plus la eliminarea polarizației în circuitul intern din celula de electroliză.

În continuare, sunt prezentate exemple de realizare a invenției, în legătură cu figurile care reprezintă:

În fig. 1 a) este prezentată celula de electroliză cuplată atât la curent electric continuu U_c de intensitate I_1 , cât și la cel alternativ U_{if} de intensitate 12 cu cele două componente, alternanța negativă I_2 și cea pozitivă I_2'' . Fig. 1b) redă modelul stratului dublu electric după Devanathan, Beckris și Müller, iar în fig. 1c) profilul potențialului electrostatic în stratul dublu difuz electric.

Fig. 2 redă profilul stratului dublu electric perturbat de U_{if} .

Fig. 3 câmpul electric E_1 din bula de aer (hidrogen sau oxigen) înscris pe seama comprimării-dilatării datorită lui I_2 și I_2'' .

Fig. 4 a) prezintă celula de electroliză, grila G și intensitățile debitate de aceasta I_G și I_G'' , iar fig. 4 b) redă profilul grilei.

Fig. 1 c) factorul de amplificare și timp de nul ($t_{01}, t_{02}, \dots, t_{0n}$).

Fig. 5 redă curba factorului de amplificare a exercitat de grilă.

Fig. 6 prezintă generatorul de curent I_{if} cu diodă $pnpn$, precum și tipurile de semnale debitate de generator.

Exemplul 1 de realizare este în legătură cu fig. 1 a) în care se arată că în celula de electroliză **1** având electrolitul **2** sunt introduși anodul **A** și catodul **K** care sunt cuplați atât la curentul electric continuu la un potențial U_c , cât și la generatorul **3** de curent electric alternativ de înaltă frecvență având potențialul U_{if} prin intermediul condensatorului **C1** și a condensatorului **C2**. Se aplică curentul continuu de intensitate I_1 și curentul alternativ cu intensitatea I_2 având componentele I_2 și I_2'' , corespunzător stratului dublu electric cu configurația indicată în fig. 1b), pe seama frecvenței calculate conform ecuațiilor (6), (7), (8) și (9). Această configurație este perturbată, conform fig. 2, astfel încât electronul deshidratat acționează în procesul reductiv conform ecuației (12), fără contribuția curentului electric continuu ca proces redox. Bula de de hidrogen sau oxigen (fig. 3), și cea de aer formată, este la rândul ei, comprimată și dilatată pe seama alternanței lui U_{if} și printr-un proces de sonicitate dobândește asemenea energie, încât la limita rezistenței tensiunii superficiale a electrolitului, aceasta se sparge, degajând energia deținută sub formă de câmpuri electrostatice, care acționează, în plus, în sensul eliminării tensiunii la suprafața electrozilor pe seama filmului de gaz care apare în mod normal în electrolizele obișnuite. Prin aplicarea frecvenței curentului alternativ la valoarea din tabelul 1 (ultima coloană) pentru e^- , HO^- , H_3O^+ se obțin efecte total diferite față de o electroliză obișnuită întâlnită la electroliza și electrogalvanizarea metalelor.

Exemplul 2 este în legătură cu fig. 4, în care, între anodul **A** și catodul **K** se introduce grila **G** constituită dintr-o plasă de sârmă de oțel inox cu ochiuri (latura) mari de circa 3 mm (figura 4b). Aplicând pe grila **G** același curent electric alternativ de înaltă frecvență U_{if} , care se aplică la cei doi electrozi (**A** și **K**), aceasta acționează printr-o curbă sinusoidală (fig. 4c) astfel încât dacă frecvența generală este de ordinul 10^6 Herz, atunci alternanța negativă I_2

RO 12542 B1

1 și cea pozitivă va avea ca timp 10^{-10} s, iar timpul de nul $t_{01}, t_{02}, \dots, t_{0n}$ va fi de 10^{-20} s, timpul
necesar ca ionii ce se apropie de grilă pe seama accelerării lor sub influența alternanței
3 negative pentru cationi și a celei pozitive pentru anioni precum și pe seama câmpului electric
continuu, să depășească grila **G** și apoi, prin aplicarea din nou a unei alternanțe, ionii să fie
5 accelerați în plus spre cei doi electrozi, amplificând efectul curentului continuu cu factorul **a**,
este redat prin curba **a**, în fig. 5. În cazul în care curentul aplicat la grilă crește de la 0 spre
7 6 V, acesta luând în considerare că intensitatea curentului alternativ

$$i_a = \frac{\alpha U_G}{R_i + R_a},$$

13 în care:

- 15 - este rezistența internă a electrolitului, $R_i = 4\Omega$;
- R_a este rezistența anodului, $R_a \sim 2\Omega$;
- 17 - $U_G \sim 3$ V;

$$- \alpha = \frac{U_c(R_i + R_a)}{R_a \cdot U_G}$$

21 de aici avem

$$U_a = -R_a i_a = -\frac{\mu R_a}{R_i + R_a} U_G = 9 \text{ V} + 3 \text{ V} = 12 \text{ V}$$

25 ori, pentru obținerea unei alternanțe de înaltă frecvență cu semnalele „dinți de fierăstrău” (fig.
27 6) generatorul cu dioda *pnpn* este cuplat la generatorul 3 de curent care, pentru o mai bună
liniaritate a condensatorului **C**, este încălcat de la curent constant cu panta reglabilă prin
29 tensiunea **U** aplicată la intrare, iar circuitul oscilatorului de relaxare dacă $E > U$ este cu
frecvența comandată de tensiunea de intrare cu un șir de impulsuri scurte negative când
31 tranzistorul **T** conduce numai periodic, la intervale foarte scurte (10^{-10} s), obținându-se în
acest fel și o divizare a frecvenței impulsurilor de la intrare cu semnale prezentate în
33 paranteză.

RO 125542 B1

Revendicări

- | | |
|--|------------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de electroliză pentru rafinarea electrolitică a metalelor, depuneri galvanice și acoperiri electrolitice de orice fel în fază lichidă, în prezența unui curent electric alternativ de înaltă frecvență, caracterizat prin aceea că se aplică concomitent pe electrozi și pe o grilă de inox, dispusă între aceștia, un curent electric continuu de 3 V și un curent electric alternativ având frecvența de $1 \times 10^6 \dots 9,7 \times 10^6$ Hz și tensiunea de 12 V, generat de un generator de înaltă frecvență alimentat cu un curent constant cu pantă reglabilă, pentru a produce o deviere a frecvenței impulsurilor de la intrare în semnale în trepte sau dinți de fierăstrău și având frecvența, energia și semnalele prestabilite în funcție de caracteristicile ionilor din electrolit și ale stratului dublu electric, de procesele redox implicate și fenomenele secundare efectiv prezente în electrolit. | 3
5
7
9
11 |
| 2. Instalație de electroliză pentru rafinarea electrolitică a metalelor, depuneri galvanice și acoperiri electrolitice de orice fel în fază lichidă, conținând o celulă de electroliză prevăzută cu anod și catod, generator de curent continuu, generator de curent alternativ de înaltă frecvență și condensatoare, caracterizată prin aceea că , între anodul (A) și catodul (K) este dispusă o grilă (G) constituită dintr-o plasă din sârmă de oțel inox cu grosimea de 0,1 mm și cu ochiuri de 3 mm, plasa de sârmă fiind montată pe un cadru rigid, tot din oțel inox, având lungimea și înălțimea identice cu cele ale anodului (A) și catodului (K). | 13
15
17
19 |

(51) Int.Cl.
 C25C 7/00 (2006.01),
 C25C 7/04 (2006.01),
 C25C 3/20 (2006.01)

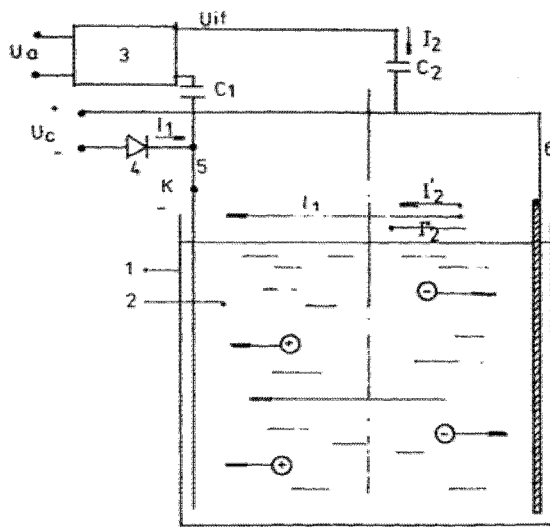


Fig. 1a

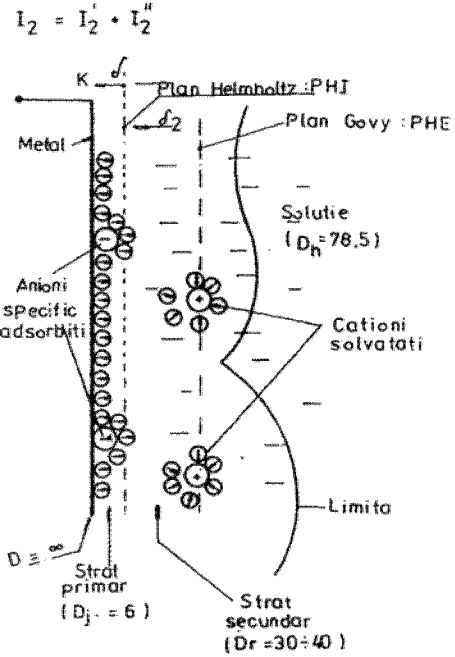


Fig. 1b

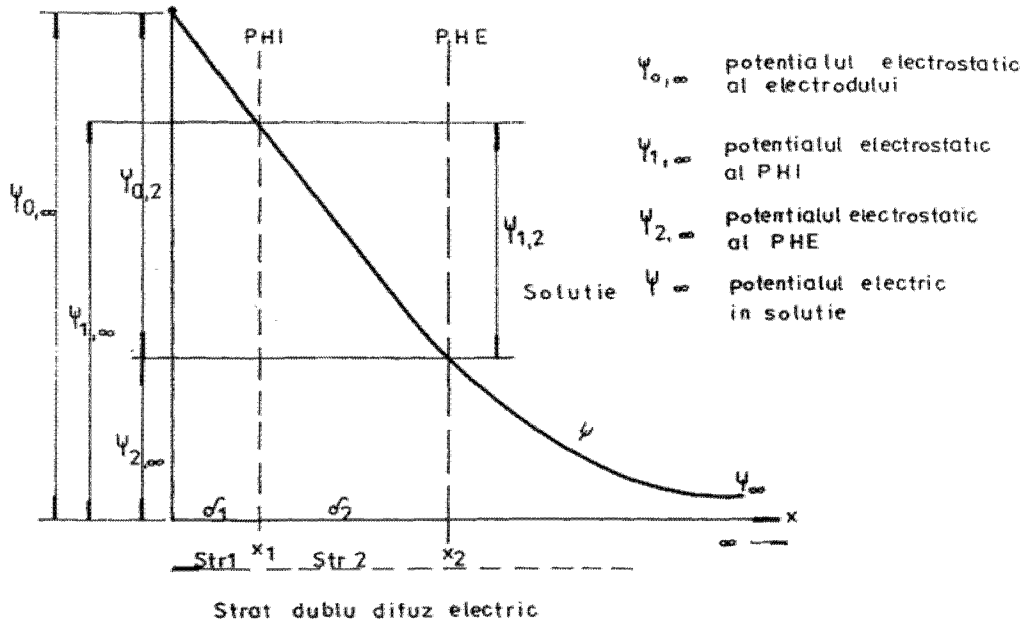


Fig. 1c

(51) Int.Cl.
C25C 7/00 (2006.01);
C25C 7/04 (2006.01);
C25C 3/20 (2006.01)

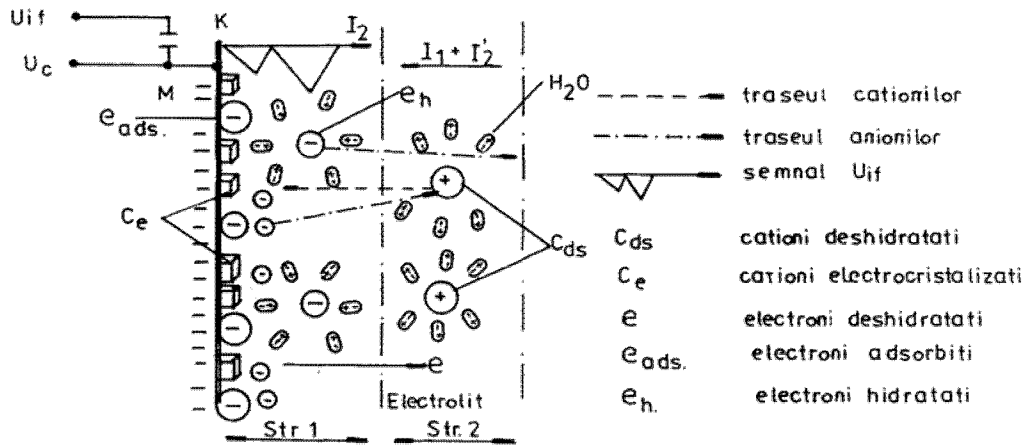


Fig. 2

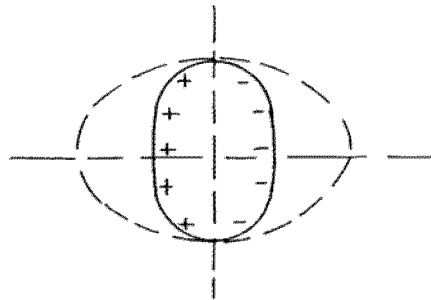


Fig. 3

(51) Int.Cl.
 C25C 7/00 (2006.01),
 C25C 7/04 (2006.01),
 C25C 3/20 (2006.01)

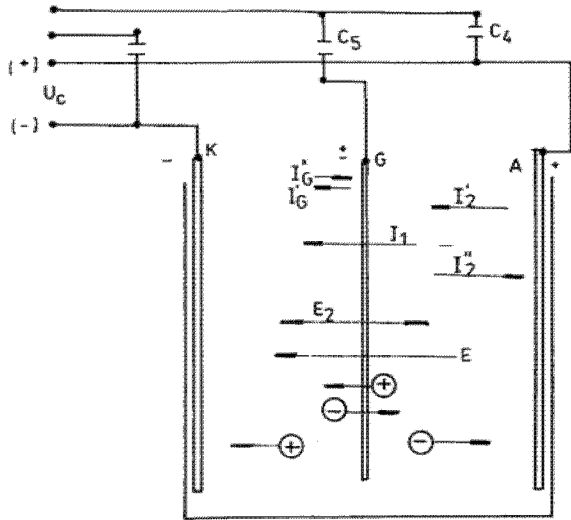


Fig. 4a

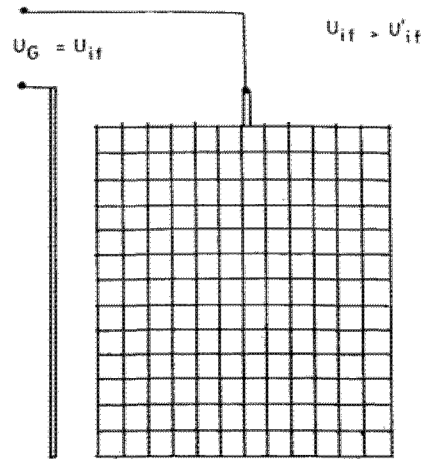
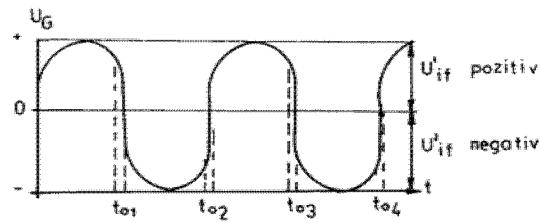


Fig. 4b



$$\alpha = - \frac{\frac{\partial i_A}{\partial U_G}}{\frac{\partial i_A}{\partial U_A}} = - \frac{\partial U_A}{\partial U_G} \Big|_{i_A = ct}$$

Fig. 4c

(51) Int.Cl.
 C25C 7/00 (2006.01);
 C25C 7/04 (2006.01);
 C25C 3/20 (2006.01)

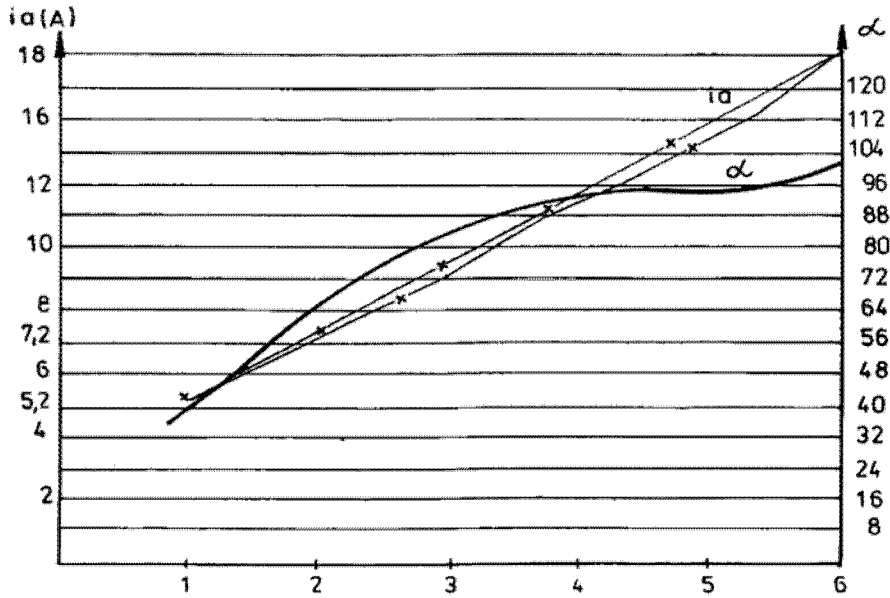


Fig. 5

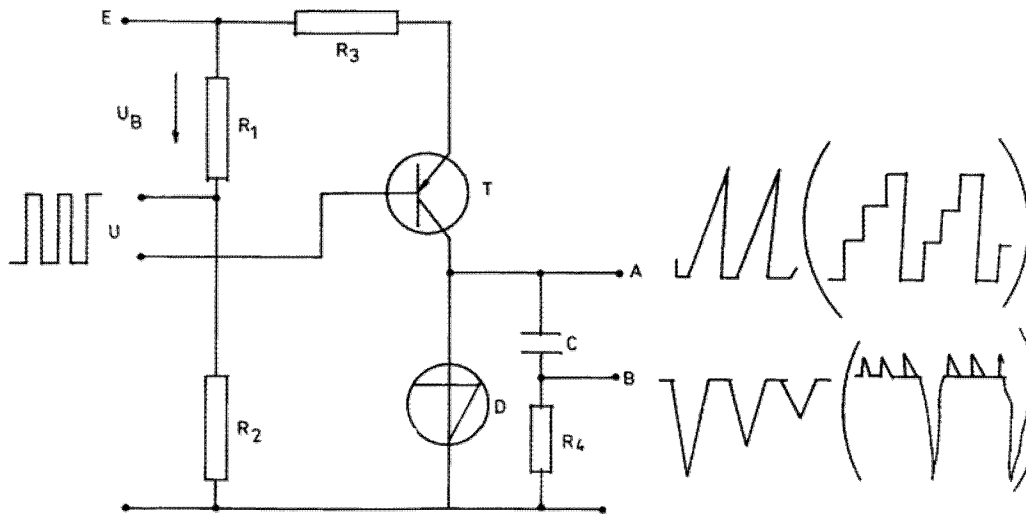


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci