



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00885

(22) Data de depozit: 23.09.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.03.2012 BOPI nr. 3/2012

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

(72) Inventatori:  
• IORGA MIRELA IOANA,  
STR. MARTIR ANTON FLORIAN, BL.C11,  
SC.B, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• MIRICA MARIUS CONSTANTIN,  
CALEA LUGOJULUI NR.4, BL.A13, SC.A,  
AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• MIRICA NICOLAE,  
STR. ZONA TIMOCULUI BL T.19, AP.1,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• BALCU IONEL, CALEA ARADULUI NR.10,  
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) REACTOR ELECTROCHIMIC ȘI PROCEDEU PENTRU  
ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚII

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un reactor electrochimic și la un procedeu pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluție. Reactorul conform invenției este format dintr-un corp (4) prevăzut cu  $n$  compartimente, dispuse circular, concentric, alcătuite dintr-un anod (A) și un catod (D), și care corespund cu  $n$  trepte de electroliză, cu posibilitatea optimizării parametrilor de lucru în funcție de concentrația inițială a soluției de lucru și de gradul de epuizare impus. Procedeu conform invenției constă din trecerea în trepte a soluției, continuu, gravitațional, prin cele  $n$  compartimente de electroliză dispuse concentric, la o temperatură mai mare sau egală cu cea ambiantă, la presiune atmosferică, la o densitate de curent de lucru mai mică decât densitatea de curent de lucru a soluției de purificat.

Revendicări: 2  
Figuri: 2

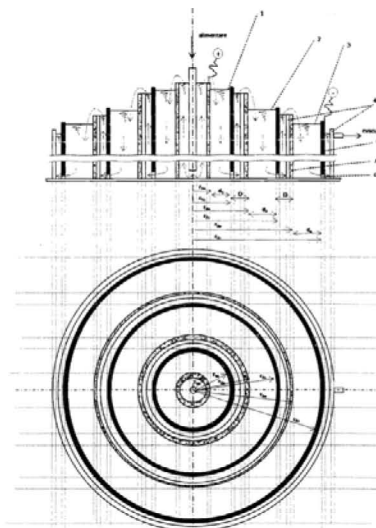


Fig. 2



## REACTOR ELECTROCHIMIC ȘI PROCEDEU PENTRU ÎNDEPĂRTAREA IONILOR METALICI DIN SOLUȚII

Invenția se referă la un reactor electrochimic și la un procedeu pentru îndepărtarea avansată a ionilor metalici din soluții, utilizată în domeniul protecției mediului, la epurarea avansată a unor ape cu conținut de metale, cu posibilitatea recuperării acestora (se poate aplica în cazul ionilor de cupru, argint, zinc, galiu etc.).

Este cunoscut că metodele electrochimice de recuperare a ionilor metalici din soluții diluate revin serios în atenție în special în ultimii ani, datorită dificultăților tot mai mari întâlnite în epurarea unor ape cu impurificatori deosebit de nocivi, care adesea nu pot fi distruși sau eliminați eficient prin metode chimice clasice [1, 2]. Ele se referă la epurarea sau pre epurarea avantajoasă a unor ape cu conținut de ioni de metale grele. Dacă simultan este posibilă și recuperarea metalelor (în special în cazul metalelor valoroase) costul procesului de tratare se reduce semnificativ [3].

Metodele electrochimice recuperative se bazează pe descărcarea ionilor metalici la catod, în condiții de reacție asigurate prin proiectarea corespunzătoare a reactorului electrochimic [4, 5].

Când un metal, M, este imersat într-o soluție apoasă ce conține ioni ai acestuia,  $M^{z+}$ , (de exemplu, sare MA), între cele două faze, metalul și soluția, va avea loc un schimb de ioni. Unii ioni  $M^{z+}$  din rețeaua cristalină vor ajunge în soluție, în timp ce unii ioni din soluție vor pătrunde în rețeaua cristalină [6, 7].

După o anumită perioadă de timp, între metalul M și ionii săi din soluție se va stabili un echilibru dinamic, dat de ecuația (1):



unde z reprezintă numărul de electroni implicați în reacție.

În cazul în care transferul de sarcină la interfața electrod-electrolit nu are un rol limitativ și concentrația ionilor de metal la suprafața electrodului este neglijabilă, expresia curentului limită (vitezei de reacție) este dată de formula (2):

$$j_L = K_m \cdot A \cdot n \cdot F \cdot c^* \tag{2}$$

unde:  $j_L$  reprezintă curentul limită;

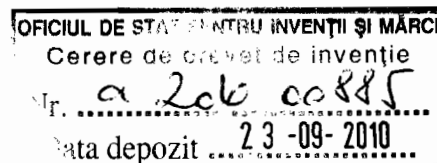
$K_m$  – coeficientul de transfer de masă local;

A – suprafața electrodului;

$c^*$  – concentrația ionilor de metal în soluție;

n – numărul de electroni transferați la un ion.

Din această formulă se poate constata că viteza de reacție, adică productivitatea depinde de concentrația ionilor de metal. Pentru concentrații ale ionilor de metal mai mari



de cca.  $10^2$  ppm tratamentul de recuperare se realizează de obicei în celule cu electrozi plan paraleli. Pentru concentrații mai mici de  $10^2$  ppm este necesar să se asigure un produs  $K_m \cdot A$  cât mai mare.

Indiferent de tipul de reactor utilizat, există patru modalități principale de operare [8, 9]: baie (cuvă) simplă; baie reciclată printr-o buclă cu reactor de agitare; o singură trecere prin reactor; curgerea electrolitului printr-o cascadă de  $n$  reactoare în serie.

În cazul reactorului baie simplă, acesta funcționează discontinuu, conversia fracțională a ionului de metal fiind dată de ecuația (3):

$$X_A = 1 - \frac{C(t)}{C(0)} \quad (3)$$

În celelalte cazuri, reactorul funcționează în regim continuu, iar conversia fracțională este dată de ecuația (4):

$$X_A = 1 - \frac{C_{(intrare)}}{C_{(ieșire)}} \quad (4)$$

În cazul soluțiilor diluate productivitatea este mică, ceea ce implică creșterea timpului de staționare în reactor.

În procesele industriale, dacă se dorește obținerea în final a unei soluții cu concentrații foarte scăzute se preferă dispunerea reactoarelor în cascadă [10]. O astfel amplasare este prezentată în figura 1.

Soluțiile cunoscute din stadiul tehnicii prezintă următoarele dezavantaje:

- volumul reactorului crește invers proporțional cu scăderea concentrației ionilor metalici;
- dificultatea dispunerii în spațiu odată cu creșterea numărului de trepte
- consumul mare de materiale auxiliare,
- pericole de contactare și căderile de tensiune prin contacte datorate barelor de conducție dintre celule;

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui reactor și a unui procedeu cu un control riguros al etapelor de operare.

Reactorul electrochimic, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este format dintr-un corp (4) cu o dimensiune ( $r$ ) prevăzut cu  $n$  compartimente (1, 2, 3, ...,  $n$ ) dispuse circular, concentric corespunzătoare a  $n$  trepte de electroliză, constând din anodi (A) și catodi (C), poziționați la o distanță ( $d_n$ ), în care între razele catozilor se stabilește relația:

$$r_{nc} = f^{n-1} \cdot r_{1c} ,$$

în care:

$n$  este numărul de compartimente (numărul de trepte de electroliză);

$r_{nc}$  – raza catodului pentru treapta n de electroliză;

$r_{1c}$  – raza catodului pentru prima treaptă de electroliză;

f – factor ce depinde de gradul de epuizare intermediar impus astfel încât să se obțină același grad de epuizare în fiecare compartiment.

Reactorul electrochimic pentru îndepărtarea avansată a ionilor metalici din soluții conform invenției propune dispunerea circulară, concentrică a celulelor de electroliză.

Se realizează un singur reactor cu mai multe compartimente, câte unul pentru fiecare treaptă de electroliză. Numărul de compartimente, adică de trepte de electroliză, se stabilește în funcție de concentrația inițială a soluției de lucru, gradul global de epuizare impus și gradul de epuizare intermediar impus pentru fiecare treaptă de electroliză.

Procedeu pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluții, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că soluția cu conținut de ioni metalici este trecută în trepte, în mod continuu, gravitațional prin cele n compartimente dispuse concentric, la o temperatură mai mare sau egală cu cea ambiantă, la presiune atmosferică, la o densitate de curent de lucru mai mică decât densitatea de curent limită specifică soluției de purificat.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- realizează dispunere compactă a celulelor de electroliză;
- eliminarea materialelor auxiliare necesare în tehnologia clasică (conducte, pompe, robineți, fittinguri etc.);
- eliminarea căderilor de tensiune prin reducerea la minim a numărului de contacte electrice;
- versatilitate – ușor de adaptat prin modificarea dimensiunilor, a numărului de celule de electroliză;
- parametrii procesului tehnologic sunt ușor de controlat – pentru controlul debitului soluției este necesar un singur robinet;
- siguranță în exploatare;
- dimensionare ușoară;
- adaptabilitate la diferite compoziții ale soluției de electrolit;
- posibilitate de optimizare a condițiilor de lucru prin folosirea formulelor de corelare determinate prin calcul;
- reducerea costurilor necesare proceselor de îndepărtare a ionilor metalici din soluții și mai ales din soluții diluate

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu Fig. 2 care reprezintă o secțiune în plan vertical și vedere de sus, a unui reactor, conform invenției, în cazul unui proces în 3 trepte.

Exemplu:

Se recuperează cuprul dintr-o soluție cu o concentrație inițială de 20 g/l ioni de cupru. Se impune un grad global de epuizare de peste 90 %.

Electroliza se face în trei trepte. Gradul intermediar de epuizare pentru fiecare treaptă de electroliză este de 60 %. Curentul de lucru este 100 A, tensiunea de lucru este 1,5 V.

Se construiește un reactor caracterizat de următorii parametri:

- razele anozilor pentru fiecare treaptă de electroliză ( $r_{1a}$ ,  $r_{2a}$ , respectiv  $r_{3a}$ );
- razele catozilor pentru fiecare treaptă de electroliză ( $r_{1c}$ ,  $r_{2c}$ , respectiv  $r_{3c}$ );
- distanțele interelectrodice pentru fiecare treaptă de electroliză ( $d_1$ ,  $d_2$ , respectiv  $d_3$ );
- distanța dintre compartimente ( $D$ ).

Se alege raza anodului pentru prima treaptă de electroliză  $r_{1a} = 25$  mm și raza catodului pentru prima treaptă de electroliză  $r_{1c} = 100$  mm. Distanța interelectroodică din primul compartiment va fi:  $d_1 = 75$  mm.

Întrucât factorul  $f$  pentru gradul intermediar de epuizare impus este  $f = 2,5$ , cu ajutorul formulei  $r_{nc} = f^{n-1} \cdot r_{1c}$  se calculează raza catodului pentru cea de-a doua treaptă de electroliză  $r_{2c} = 250$  mm, respectiv raza catodului pentru cea de-a treia treaptă de electroliză  $r_{3c} = 625$  mm. Pentru  $D = 50$  mm se calculează raza anodului pentru cea de-a doua treaptă de electroliză  $r_{2a} = 150$  mm, respectiv raza anodului pentru cea de-a treia treaptă de electroliză  $r_{3a} = 300$  mm.

Se calculează distanța interelectroodică din cel de-al doilea compartiment,  $d_2 = 100$  mm, respectiv distanța interelectroodică din cel de-al treilea compartiment,  $d_3 = 325$  mm.

Soluția intră în primul compartiment de electroliză cu concentrația de 20 g/l ioni cupru și iese cu o concentrație remanentă de ioni de cupru de 8 g/l, după care este trecută gravitațional în al doilea compartiment. Iese din acesta cu o concentrație remanentă de 3,2 g/l ioni cupru și trece gravitațional în al treilea compartiment din care iese cu o concentrație finală de 1,28 g/l ioni cupru. Gradul global de epuizare este 93,6 %, adică mai mare decât cel impus inițial (90 %).

## REVEDICĂRI

1. Reactor electrochimic pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluții, **caracterizat prin aceea că** este format dintr-un corp (4) cu o dimensiune (r) prevăzut cu n compartimente (1, 2, 3, ..., n) dispuse circular, concentric corespunzătoare a n trepte de electroliză, constând din anodi (A) și catodi (C), poziționați la o distanță ( $d_n$ ), în care între razele catodilor se stabilește relația:

$$r_{nc} = f^{n-1} \cdot r_{1c} ,$$

în care:

n este numărul de compartimente (numărul de trepte de electroliză);

$r_{nc}$  – raza catodului pentru treapta n de electroliză;

$r_{1c}$  – raza catodului pentru prima treaptă de electroliză;

f – factor ce depinde de gradul de epuizare intermediar impus.

astfel încât să se obțină același grad de epuizare în fiecare compartiment.

2. Procedeu pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluții aplicat pe reactorul definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, soluția cu conținut de ioni metalici este trecută în trepte, în mod continuu, gravitațional prin cele n compartimente dispuse concentric, la o temperatură mai mare sau egală cu cea ambiantă, la presiune atmosferică, la o densitate de curent de lucru mai mică decât densitatea de curent limită specifică soluției de purificat.

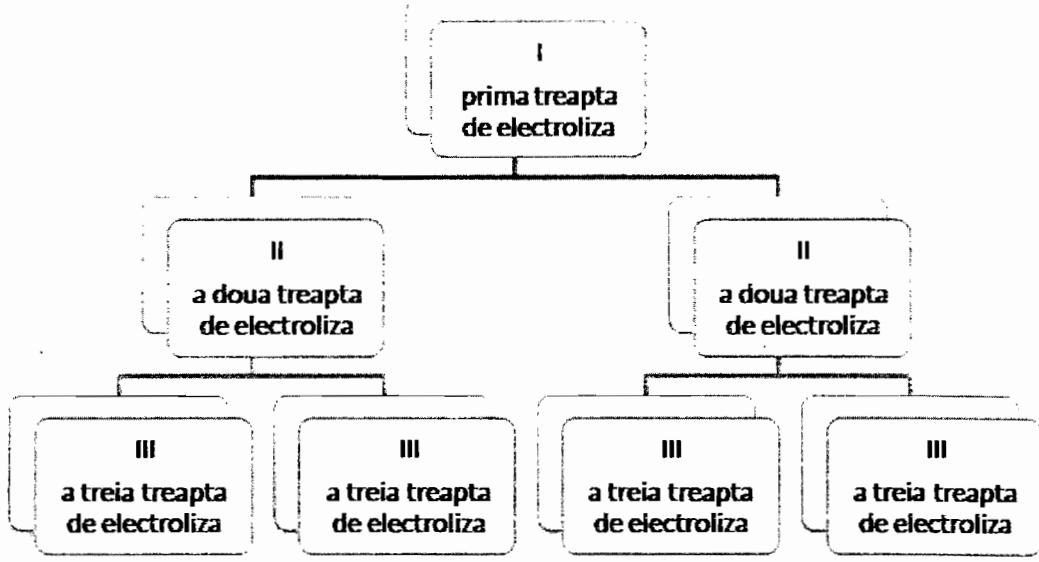


Figura 1. Amplasarea reactoarelor în cascadă pentru un proces în trei trepte

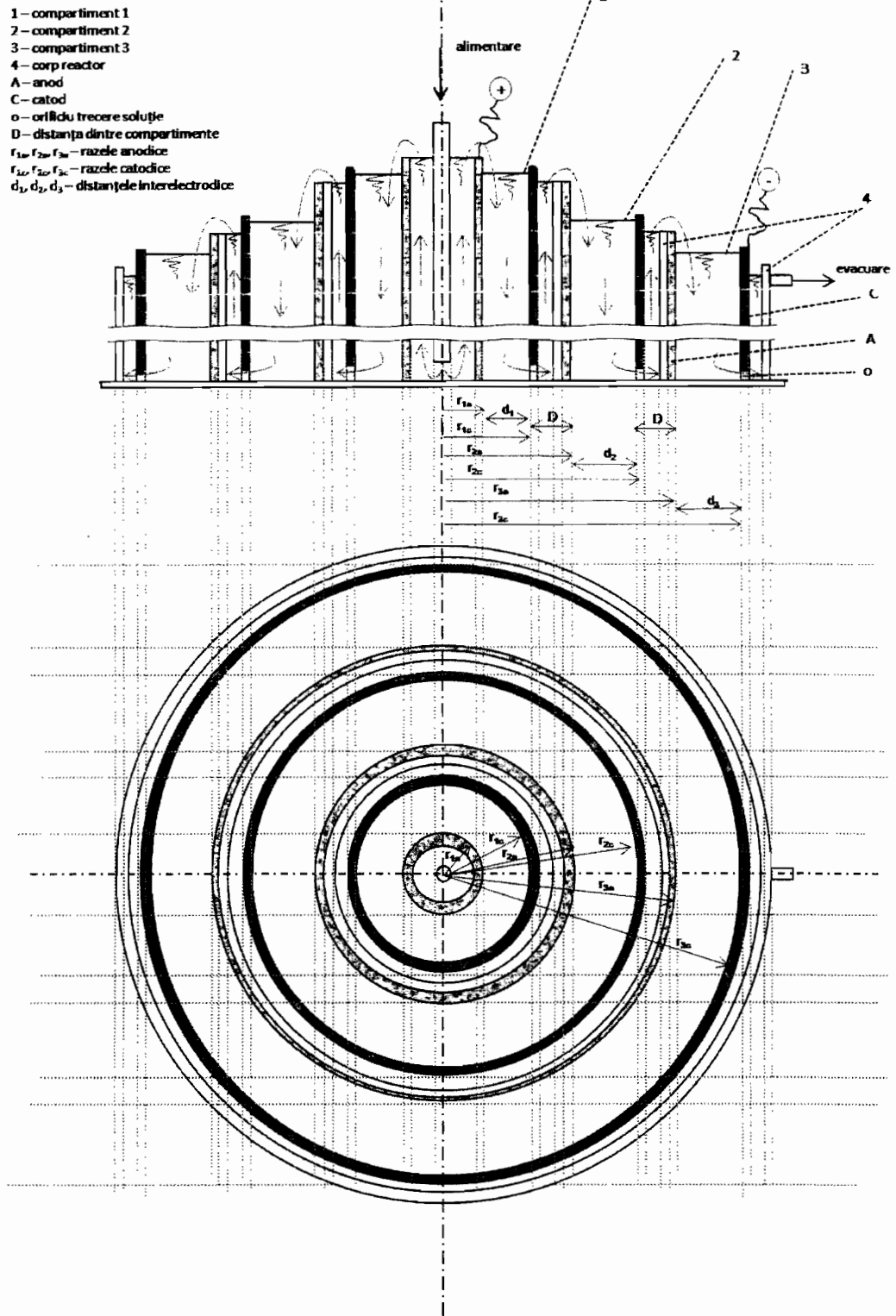


Figura 2. Reactor electrochimic pentru îndepărtarea avansată a ionilor metalici în cazul unui proces în 3 trepte (secțiune în plan vertical și vedere de sus)