



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00885**

(22) Data de depozit: **23.09.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.01.2016** BOPI nr. 1/2016

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

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

(72) Inventatori:  
• **IORGA MIRELA IOANA,  
STR.MARTIR ANTON FLORIAN, BL.C 11,  
SC.C, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **MIRICA MARIUS CONSTANTIN,  
CALEA LUGOJULUI NR.4, BL.A 13, SC.A,  
AP.15, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **MIRICA NICOLAE, ZONA TIMOCULUI,  
BL.T 19, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **BALCU IONEL, CALEA ARADULUI NR.10,  
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101787555 (A); US 3990962;  
JPS 62287089 (A)**

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



# RO 127174 B1

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

5 Este cunoscut că metodele electrochimice de recuperare a ionilor metalici din soluții  
6 diluate revin serios în atenție în special în ultimii ani, datorită dificultăților tot mai mari întâlnite  
7 în epurarea unor ape cu impurificatori deosebit de nocivi, care adesea nu pot fi distruși sau  
8 eliminați eficient prin metode chimice clasice [N. Mirica, Ana Dragoș, M. C. Mirica, Mirela  
9 Iorga, Corina Macarie, *Metode electrochimice de recuperare a ionilor metalici din  
10 soluții*, Ed. Mirton, Timișoara, 2006, M. L. Davis, D. A. Cornwell, *Introduction to  
11 Environmental Engineering, Fourth Edition*, McGraw-Hill NY, 2008]. Aceste metode se  
12 referă la epurarea sau preepurarea avantajoasă a unor ape cu conținut de ioni de metale  
13 grele. Dacă simultan este posibilă și recuperarea metalelor (în special în cazul metalelor  
14 valoroase), costul procesului de tratare se reduce semnificativ [Iorga M., Vaszilcsin N.,  
15 Balcu I., Mirica M. C, Dragoș A., *Silver Ions Recovery by Electrodeposition, in  
16 Proceedings of INCEMC's Anniversary Symposium*, Timișoara, Romania, 2007].

17 Metodele electrochimice recuperative se bazează pe descărcarea ionilor metalici la  
18 catod, în condiții de reacție asigurate prin proiectarea corespunzătoare a reactorului  
19 electrochimic [A. T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam,  
20 1971, D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry, Second Edition*, 1990].

21 Când un metal M este imersat într-o soluție apoasă ce conține ioni ai acestuia  $M^{z+}$   
22 (de exemplu, sare MA), între cele două faze, metalul și soluția, va avea loc un schimb de  
23 ioni. Unii ioni  $M^{z+}$  din rețeaua cristalină vor ajunge în soluție, în timp ce unii ioni din soluție  
24 vor pătrunde în rețeaua cristalină [Schlesinger, Mordechay, Paunovic, Milan, *Modern  
25 Electroplating*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2000, Trasatti, Sergio, *Electrodes  
26 of Conductive Metallic Oxides, Part B*, Elsevier Scientific Publishing Company,  
27 Amsterdam, 1981].

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



31 unde z reprezintă numărul de electroni implicați în reacție.

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

$$j_L = K_m \cdot A \cdot n \cdot F \cdot c^* \quad (2)$$

35 unde:

36  $j_L$  - reprezintă curentul limită;

37  $K_m$  - coeficientul de transfer de masă local;

38 A - suprafața electrodului;

39  $c^*$  - concentrația ionilor de metal în soluție;

40 n - numărul de electroni transferați la un ion.

41 Din această formulă se poate constata că viteza de reacție, adică productivitatea,  
42 depinde de concentrația ionilor de metal. Pentru concentrații ale ionilor de metal mai mari de  
43 circa  $10^2$  ppm, tratamentul de recuperare se realizează de obicei în celule cu electrozi plan  
44 paraleli. Pentru concentrații mai mici de  $10^2$  ppm, este necesar să se asigure un produs  
45  $K_m \cdot A$  cât mai mare.

Indiferent de tipul de reactor utilizat, există patru modalități principale de operare [K.Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Application in Pollution Abatement*, New York, 1997, European Commission, *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Nonferrous Metals Industries, 2001*]: 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:

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

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

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

În cazul soluțiilor diluate, productivitatea este mică, ceea ce implică o creștere a 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 [F.C.Walsh, G.W. Reade, *Electrochemical techniques for the treatment of dilute metal-ion solutions, in Studies in Environmental Science 59. Environmental Oriented Electrochemistry*, Edited by C. A. C. Sequeira, Elsevier, Amsterdam, 1994]. O astfel de amplasare este prezentată în fig. 1.

Din studiul materialelor documentare ce prezintă stadiul tehnicii s-a constatat că de-a lungul timpului au existat preocupări în sensul recuperării electrochimice a metalelor din soluții, prin realizarea unor aparate cu compartimente multiple, în care procesul să se desfășoare în mod continuu [Jing Gao, Weizhou Jiao, Youzhi Liu, CN 101787555 (A), 2010, F. Gotz, US 3990962, 1976, Komat. su Takao, JPS 62287089 (A), 1987].

Brevetul CN 101787555 (A) descrie un aparat pentru reacții electrolitice cu compartimente multiple, de tip cilindri concentrici, cu operare continuă în regim supragravitațional, și la un procedeu de operare al acestuia. Aparatul cuprinde o carcasă izolată, un disc catodic prevăzut cu cilindri catodici, și un disc anodic prevăzut cu cilindri anodici, în care cilindrii anodici și cilindrii catodici sunt aranjați concentric și alternativ; discul catodic este fixat rigid la carcasă, iar centrul discului anodic de care sunt fixați cilindrii anodici este conectat la un ax mobil capabil să se rotească la viteze mari.

Brevetul US 3990962 revendică un aparat conținând celule multiple de electroliză, în care electrozii multipli, tubulari, concentrici, sunt dispuși într-un reactor de presiune cilindric, astfel încât să constituie celule de electroliză multiple, înseriate radial. Cilindrii care formează electrozii sunt deschiși la partea superioară, și sunt fixați rigid pe fundul reactorului izolat electric de acesta, și aranjați alternativ catod/anod, permițând circulația radială a lichidului supus electrolizei prin intermediul unor orificii dispuse alternativ la 180°.

Brevetul JPS 62287089 se referă la un aparat electrolitic utilizat pentru purificarea de soluții cu concentrații scăzute de metale. Aparatul este constituit prin dispunerea alternativă de plăci anodice și plăci catodice într-o formă radială, în jurul unui dispozitiv central de alimentare cu lichid. Apele reziduale, conținând concentrații scăzute de metal, sunt alimentate continuu gravitațional prin tubul central, și parcurg distanțele dintre electrozi

# RO 127174 B1

1        conținând o serie de particule din materiale conducătoare, asamblate într-o celulă  
electrolitică. Lichidul se deplasează în timp ce suportă un efect electrolitic în direcție radială  
3        orizontală. Celulele funcționează în paralel.

      Soluțiile cunoscute din stadiul tehnicii prezintă următoarele dezavantaje:

5        - volumul reactorului crește invers proporțional cu scăderea concentrației ionilor  
metalici;

7        - dificultatea dispunerii în spațiu odată cu creșterea numărului de trepte;

      - consumul mare de materiale auxiliare;

9        - pericole de contactare și căderile de tensiune prin contacte datorate barelor de  
conducție dintre celule.

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

13       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,  
15       2, 3, ..., n) dispuse circular, concentric, corespunzătoare a n trepte de electroliză, constând  
din anodi (A) și catodi (C), poziționați la o distanță (d<sub>n</sub>), în care între razele catodilor se  
17       stabilește relația:

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

19       în care:

      n - este numărul de compartimente (numărul de trepte de electroliză); din punct de  
21       vedere teoretic: n ≥ 2, dar uzual, în practică, n este cuprins între 2 și 5;

      r<sub>nc</sub> - raza catodului pentru treapta n de electroliză;

23       r<sub>1c</sub> - raza catodului pentru prima treaptă de electroliză;

25       f - factor ce depinde de gradul de epuizare intermediar (G<sub>i</sub>) impus astfel încât să se  
obțină același grad de epuizare în fiecare compartiment;  $f = \frac{1}{1 - G_i}$

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

29       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  
31       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.

33       Procedeu pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluții, conform invenției, elimină  
dezavantajele menționate prin aceea că soluția cu conținut de ioni metalici este trecută, în  
35       ordine, prin toate compartimentele reactorului, dinspre tubul central de alimentare spre  
evacuarea exterioară (conform fig. 2, secțiune în plan vertical). Astfel, electroliza decurge în  
37       n trepte, câte una pentru fiecare compartiment al reactorului.

      Soluția curge dintr-un compartiment în altul în mod continuu, gravitațional. În fiecare  
39       treaptă de electroliză va fi atins același grad intermediar de epuizare a soluției, ales suficient  
de mare pentru ca, după cele n trepte, gradul final de epuizare să fie mai mare sau egal cu  
41       gradul global de epuizare impus inițial.

      Electroliza decurge în toate treptele în următoarele condiții de lucru:

43       - densitate de curent de lucru mai mică decât densitatea de curent limită specifică  
soluției de purificat;

45       - presiune atmosferică;

      - temperatură mai mare sau egală cu temperatura mediului ambiant.

# RO 127174 B1

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	1
- realizarea dispunerii compacte a celulelor de electroliză;	
- eliminarea materialelor auxiliare necesare în tehnologia clasică (conducte, pompe, robinete, fittinguri etc.);	3
- eliminarea căderilor de tensiune prin reducerea la minimum a numărului de contacte electrice;	5
- versatilitate - ușor de adaptat prin modificarea dimensiunilor, a numărului de celule de electroliză;	7
- parametrii procesului tehnologic sunt ușor de controlat - pentru controlul debitului soluției este necesar un singur robinet;	9
- siguranță în exploatare;	11
- dimensionare ușoară;	
- adaptabilitate la diferite compoziții ale soluției de electrolit;	13
- posibilitate de optimizare a condițiilor de lucru prin folosirea formulelor de corelare determinate prin calcul;	15
- reducerea costurilor necesare proceselor de îndepărtare a ionilor metalici din soluții și, mai ales, din soluții diluate.	17
Fig. 1 prezintă schematic etapele de derulare a procedurii conform invenției.	
Fig. 2 reprezintă o secțiune în plan vertical, vedere de sus, a unui reactor conform invenției, în cazul unui proces în trei trepte.	19
Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției în legătură cu fig. 2.	21
<b>Exemplul 1</b>	
Ne-am propus recuperarea cuprului dintr-o soluție cu o concentrație inițială de 20 g/l ioni de cupru. S-a impus obținerea unui grad global de epuizare de peste 90%.	23
Electroliza s-a făcut în trei trepte. Gradul intermediar de epuizare pentru fiecare treaptă de electroliză a fost de 60%. Curentul de lucru a fost de 100 A, iar tensiunea de lucru de 1,5 V.	25
Am construit un reactor caracterizat prin următorii parametri:	
- razele anozilor pentru fiecare treaptă de electroliză ( $r_{1a}$ , $r_{2a}$ , respectiv, $r_{3a}$ );	29
- 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, $d_3$ );	31
- distanța dintre compartimente (D).	
S-a ales raza anodului pentru prima treaptă de electroliză $r_{1a} = 25$ mm și raza catodului pentru prima treaptă de electroliză $r_{1c} = 100$ mm. Distanța interelectrodică din primul compartiment a fost de: $d_1 = 75$ mm.	33
Întrucât factorul $f$ pentru gradul intermediar de epuizare impus a fost $f = 2,5$ , cu ajutorul formulei $r_{nc} = f^{n-1} \cdot r_{1c}$ s-a calculat 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 s-a calculat 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.	35
S-a calculat distanța interelectrodică din cel de-al doilea compartiment $d_2 = 100$ mm, respectiv, distanța interelectrodică din cel de-al treilea compartiment $d_3 = 325$ mm.	37
Soluția a intrat în primul compartiment de electroliză cu concentrația de 20 g/l ioni cupru, și a ieșit cu o concentrație remanentă de ioni de cupru de 8 g/l, după care a trecut gravitațional în cel de-al doilea compartiment. Din acesta soluția a ieșit cu o concentrație remanentă de 3,2 g/l ioni cupru, și a trecut gravitațional în cel de-al treilea compartiment, din care a ieșit cu o concentrație finală de 1,28 g/l ioni cupru. S-a obținut un grad global de epuizare de 93,6%, adică mai mare decât cel impus inițial (90%).	39
	41
	43
	45
	47
	49

# RO 127174 B1

## 1 Exemplul 2

3 În acest caz ne-am propus recuperarea cuprului dintr-o soluție cu o concentrație  
inițială de 20 g/l ioni de cupru, dar s-a impus obținerea unui grad global de epuizare de peste  
85%.

5 Procesul de electroliză s-a făcut în trei trepte, dar gradul intermediar de epuizare  
7 pentru fiecare treaptă de electroliză a fost de 50%. Curentul de lucru a fost de 100 A, iar  
tensiunea de lucru de 1,5 V.

Parametrii reactorului construit au fost următorii:

- 9 - 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,  $r_{3c}$ );
- 11 - distanțele interelectrodice pentru fiecare treaptă de electroliză ( $d_1$ ,  $d_2$ , respectiv,  $d_3$ );
- distanța dintre compartimente (D).

13 S-a ales raza anodului pentru prima treaptă de electroliză  $r_{1a} = 25$  mm, și raza  
15 catodului pentru prima treaptă de electroliză  $r_{1c} = 100$  mm. Distanța interelectroodică din  
primul compartiment a fost  $d_1 = 75$  mm.

În acest caz factorul  $f$  pentru gradul intermediar de epuizare impus a fost  $f = 2$ ; cu  
17 ajutorul formulei  $r_{nc} = f^{n-1} \cdot r_{1c}$  s-a calculat raza catodului pentru cea de-a doua treaptă  
de electroliză  $r_{2c} = 200$  mm, respectiv, raza catodului pentru cea de-a treia treaptă de  
19 electroliză  $r_{3c} = 400$  mm. Pentru  $D = 50$  mm s-a calculat raza anodului pentru cea de-a două  
treaptă de electroliză  $r_{2a} = 150$  mm, respectiv, raza anodului pentru cea de-a treia treaptă de  
21 electroliză  $r_{3a} = 250$  mm.

23 S-a calculat distanța interelectroodică din cel de-al doilea compartiment  $d_2 = 50$  mm,  
respectiv, distanța interelectroodică din cel de-al treilea compartiment  $d_3 = 150$  mm.

În acest caz soluția a intrat în primul compartiment de electroliză cu concentrația de  
25 20 g/l ioni cupru, și a ieșit cu o concentrație remanentă de ioni de cupru de 10 g/l, după care  
a trecut gravitațional în cel de-al doilea compartiment. Din acesta soluția a ieșit cu o  
27 concentrație remanentă de 5 g/l ioni cupru, și a trecut gravitațional în cel de-al treilea  
compartiment, din care a ieșit cu o concentrație finală de 2,5 g/l ioni cupru. În final, după cele  
29 trei trepte de electroliză, s-a obținut un grad global de epuizare de 87,5%, mai mare decât  
cel de 85% impus inițial.

# RO 127174 B1

## Revendicări

1

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 niște compartimente (1, 2, 3, ..., n) dispuse circular, concentric, corespunzătoare unor 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, cuprins în mod obișnuit între 2 și 5;

$r_{nc}$  - 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 ( $G_i$ ) impus astfel încât să se obțină același grad de epuizare în fiecare compartiment;  $f = \frac{1}{1 - G_i}$

2. Procedeu pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluții, aplicat pe reactorul definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** o soluție diluată, care conține ioni metalici, este alimentată în tubul central al reactorului circular cu electrozi concentrici dispuși alternativ, de unde curge gravitațional, consecutiv, în direcție radială, prin cele n compartimente ale reactorului, unde este supusă electrolizei în trepte la presiune atmosferică, la temperatură ambiantă și o densitate de curent de lucru mai mică decât densitatea de curent limită, specifică soluției de purificat, în fiecare treaptă de electroliză având loc o epuizare egală a ionilor metalici din soluție, astfel încât să se asigure, după cele n trepte de electroliză, atingerea gradului global de epuizare.

(51) Int.Cl.

*B01J 19/08* (2006.01);

*C25C 1/00* (2006.01);

*C02F 1/46* (2006.01)

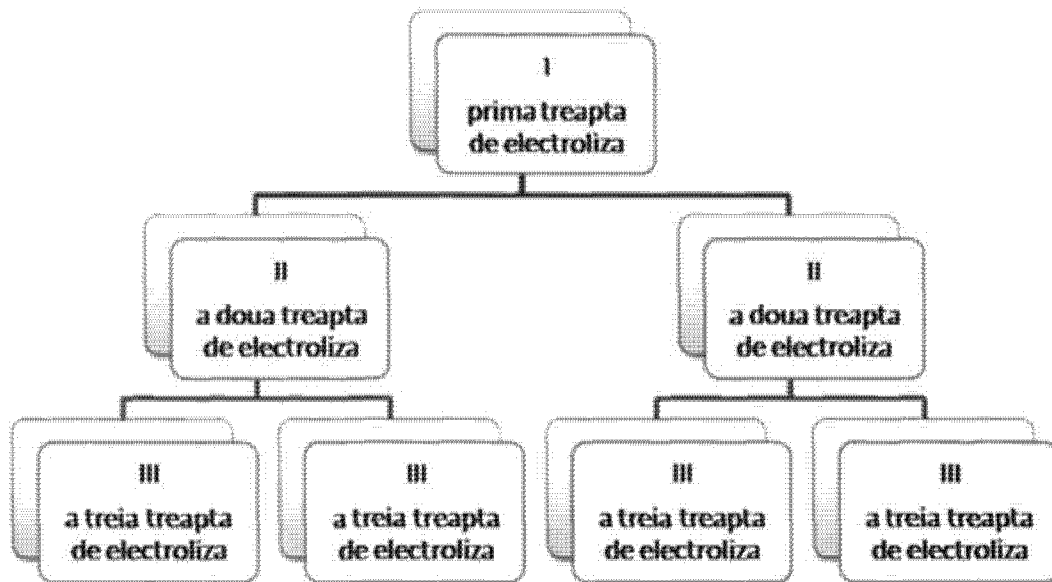


Fig. 1



(51) Int.Cl.

*B01J 19/08* (2006.01);

*C25C 1/00* (2006.01);

*C02F 1/46* (2006.01)

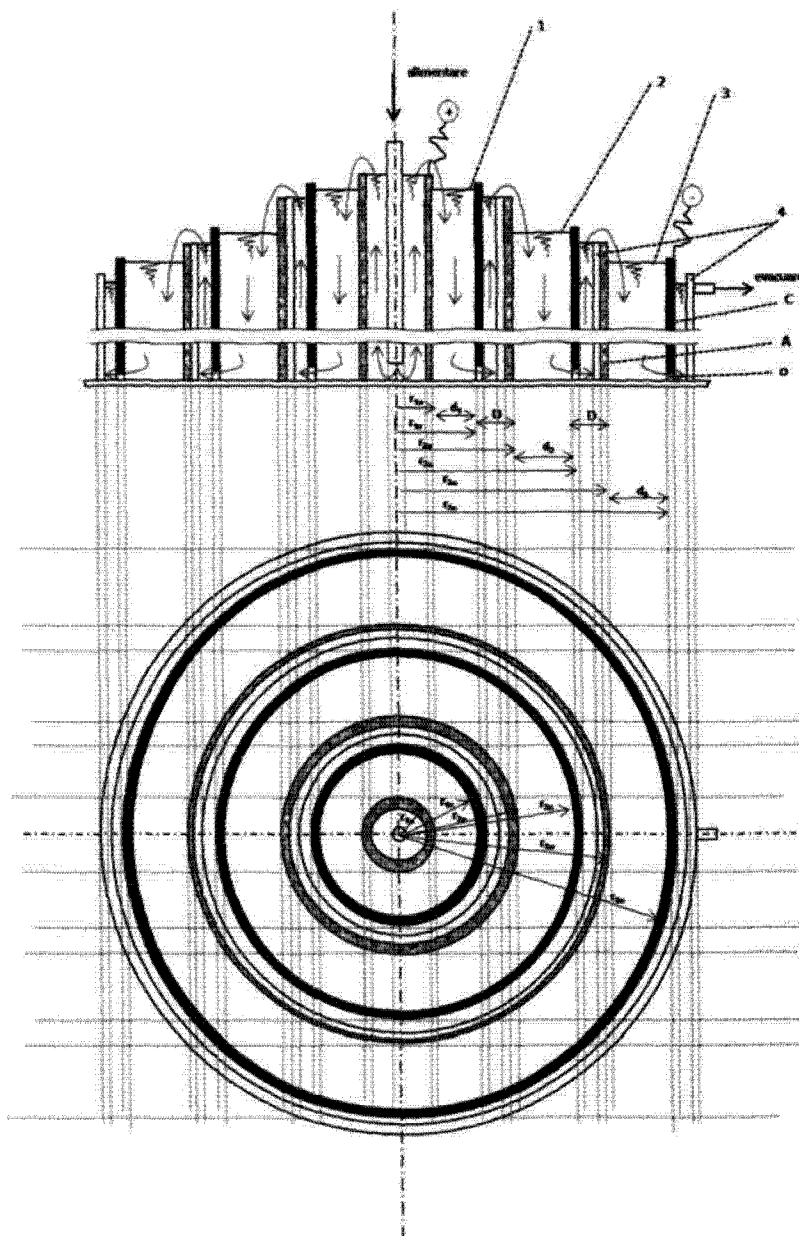


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 13/2015