



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00478**

(22) Data de depozit: **17/05/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2020** BOPI nr. **1/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**28/12/2012** BOPI nr. **12/2012**

(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:  
• **BUZATU DORU, STR. HORAȚIU NR. 32A,  
BL. F19, SC. 1, AP. 10,  
DROBETA TURNU SEVERIN, MH, RO;**  
• **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. A13, SC. A,  
AP. 15, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **URMOSI ZOLTAN-GYULA,  
STR. CALEA BUCUREȘTI NR.102, BL.209,  
AP.24, BRAȘOV, BV, RO;**  
• **POP OANA RALUCA, STR.BOCȘA NOUĂ  
NR.12, BOCȘA, CS, RO;**  
• **BALCU IONEL, CALEA ARADULUI NR.10,  
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **MIRICA NICOLAE, ZONA TIMOCULUI,  
BL.T 19, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2004105085 (A); JP 2002316114 (A);  
DE 19958584 (C1)**

(54) **SISTEM DE VIBRARE A ELEMENTELOR  
STATICE/ELECTROZILOR CU APLICAȚII ÎN PROCESSE  
CHIMICE ȘI ELECTROCHIMICE**



# RO 128016 B1

1           Invenția se referă la un sistem de vibrare utilizat pentru vibrarea unor elemente  
2           stative, cu aplicabilitate în procese chimice și electrochimice, cu posibilitatea utilizării în cazul  
3           particular al vibrării electrozilor în procese electrochimice de îndepărtare a ionilor metalici din  
4           soluții.

5           Scopul principal al tratării apelor uzate cu conținut de ioni de metal este cel al  
6           îndepărtării acestor ioni până se atinge concentrația impusă de legislație pentru ca apele  
7           respective să poată fi deversate. Costul procesului poate fi redus dacă metalul poate fi  
8           recuperat (mai ales în cazul metalelor valoroase).

9           La extracția unui metal din soluții diluate este de dorit intensificarea proceselor de  
10          electrod, adică utilizarea unor densități de curent cât mai mari și, implicit, obținerea unor  
11          randamente de curent cât mai bune.

12          În cazul reacției (1), după o anumită perioadă de timp, între metalul M și ionii săi din  
13          soluție se va stabili un echilibru dinamic:



16          unde z reprezintă numărul de electroni implicați în reacție.

17          Grosimea stratului de difuzie,  $\delta$ , este definită de modelul stratului de difuzie Nernst.  
18          Acest model presupune următorul fapt: concentrația ionilor  $M^{z+}$  în masa soluției este  $c_a$  până  
19          la distanța  $\delta$  de suprafața electrodului, și scade apoi liniar la  $c_s$  la suprafața electrodului. În  
20          acest model se presupune că stratul de lichid de grosime  $\delta$  este practic staționar (static). La  
21          o distanță de la suprafață mai mare decât  $\delta$ , concentrația reactantului se presupune a fi  
22          egală cu cea din masa soluției. Pentru a atinge suprafața electrodului, ionii  $M^{z+}$  trebuie să  
23          treacă prin stratul de difuzie. La aceste distanțe devine eficientă agitarea soluției.

24          La valori ale densității de curent limită (maximă), speciile  $M^{z+}$  se reduc pe măsură ce  
25          ating suprafața electrodului. În aceste condiții, concentrația reactantului  $M^{z+}$  la electrod este  
26          nulă, iar viteza reacției de depunere este controlată de viteza de transport a reactantului  $M^{z+}$   
27          la electrod.

28          Din acest motiv, etapa care determină viteza procesului este transportul ionilor  $M^{z+}$   
29          din masa soluției la suprafața catodului. Viteza de desfășurare a acestui proces de transport  
30          depinde de grosimea stratului de difuzie Nernst ( $\delta$ ), care este inclus în coeficientul de  
31          transport de masă ( $k_m$ ); cele două mărimi depind, la rândul lor, de viteza de agitare a soluției  
32          în apropierea electrodului. Astfel, viteza de agitare controlează densitatea de curent limită  
33          ( $i_L$ ), adică densitatea de curent la care concentrația ionilor metalici la suprafața catodului  
34          tinde spre zero ( $c_{1s} \rightarrow 0$ ). Mărimile menționate anterior sunt corelate prin ecuațiile (2) și (3):

$$37 \qquad i = -zFD \frac{c_{1a} - c_{1s}}{\delta} \qquad (2)$$

$$38 \qquad i_L = -zFD \frac{c_{1a}}{\delta} = zFK_m c_{1a} \qquad (3)$$

39          unde:  $i$  este densitatea de curent;

40           $i_L$  - valoarea limită a densității de curent;

41          D - coeficientul de difuzie al ionilor metalici;

42           $k_m$  - coeficientul de transport de masă;

43           $\delta$  - grosimea stratului de difuzie Nernst;

44           $c_a$  - concentrația în masa soluției;

45           $c_s$  - concentrația la suprafața electrodului.

# RO 128016 B1

La trecerea curentului și descărcarea cationilor, spațiul din imediata vecinătate a catodului sărăcește în ioni, apare un gradient de concentrație și începe difuziunea cationilor din interiorul soluției la suprafața catodului. Pentru o densitate de curent și o concentrație dată, supratensiunea de transport este cu atât mai mică cu cât valoarea constantei

$$K = \frac{zFD}{\delta} \text{ este mai mare.}$$

Valoarea constantei K se poate mări fie prin creșterea coeficientului de difuziune D, fie prin scăderea grosimii stratului de difuziune. Creșterea coeficientului de difuziune se poate face prin încălzirea soluției. Scăderea grosimii stratului de difuziune se realizează prin agitarea soluției. Deci, pentru o densitate de curent și o concentrație dată, atât încălzirea soluției, cât și agitarea acesteia determină scăderea valorii supratensiunii de transport.

În general, pentru un electrolit dat, creșterea gradului de depunere este favorizat de creșterea curentului limită prin utilizarea unor concentrații ridicate de metal dizolvat, a unor temperaturi ridicate, sau prin mișcare relativă electrod-electrolit.

Primele două variante sunt limitate în practică deoarece: creșterea concentrației metalului este restricționată de solubilitate, de costul metalului (în cazul metalelor prețioase) și de considerente privind depozitarea (evacuarea) și tratarea efluenților; temperaturile prea ridicate pot agrava problemele asociate coroziunii echipamentelor folosite în proces, pierderilor prin evaporare, descompunere chimică (de exemplu, în cazul folosirii aditivilor chimici), duratei prelungite de răcire, costuri energetice ridicate pentru încălzire.

În concluzie, este mult mai avantajoasă intensificarea mișcării electrod-electrolit care, pe lângă faptul că, prin folosirea unei densități de curent mai ridicate, determină creșterea productivității, datorită îmbunătățirii regimului de curgere, poate contribui și la îndepărtarea aerului oclus sau a hidrogenului gazos generat la electrod, și la asigurarea unui pH și a unei temperaturi mai stabile în zona catodului.

Procedeele cele mai importante pentru crearea unei viteze relative a electrolitului față de electrozi sunt: agitarea mecanică a electrolitului, recircularea, ultrasonarea, mișcarea electrozilor prin rotire sau vibrație.

Dintre aceste metode una dintre cele mai eficiente este vibrarea electrodului, care se definește ca inițierea și susținerea unei mișcări periodice cu parametri mecanici bine definiți (amplitudine, frecvență) între suprafața activă a electrodului și electrolit. Există două variante pentru generarea câmpului oscilator la interfața electrod-electrolit: vibrarea suprafeței electrodice sau vibrarea întregului volum de electrolit. Deși, ca mișcare relativă, ambele procedee realizează același lucru, consumul energetic specific este mai scăzut în cazul vibrării electrodului, deoarece energia aferentă vibrării se manifestă în stratul limită adiacent suprafeței electrodului, și nu în volumul soluției, cum este cazul celei de-a doua variante.

În cazul vibrării prin procedeul clasic, mișcarea electrodului nu se face paralel cu contraelectrodul, astfel distanța interelectrodică pe parcursul electrolizei nu se menține constantă, existând riscul de scurtcircuitare în timpul funcționării.

Problema pe care o rezolvă invenția este aceea de a intensifica transferul speciei reactante la electrod cu ajutorul sistemului de vibrație a elementului static/electrodului, asigurând astfel intensificarea proceselor de electrod, prin utilizarea unor densități de curent cât mai mari și, implicit, obținerea unor randamente de curent cât mai bune.

Sistemul de vibrație a elementului static/electrodului conform invenției realizează mișcarea de oscilație la interfața electrod-electrolit după următorul principiu: semnalul electric generat cu ajutorul generatorului de semnal este amplificat de amplificatorul de putere, apoi

# RO 128016 B1

1 traductorul electromagnetic este conectat la ieșirea amplificatorului de putere, transformând  
semnalul electric amplificat în lucru mecanic sub forma unei mișcări oscilatorii cu frecvență  
3 prestabilită, care este transmisă elementului static/electrodului atașat traductorului  
electromagnetic printr-un dispozitiv de prindere.

5 Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- 7 - flexibilitate foarte mare pentru diferite procese, datorită posibilității vibrării elemen-  
tului static (electrodului) atât longitudinal, în plan orizontal sau vertical, cât și transversal;
- 9 - amplitudine și frecvență extrem de facil de modificat;
- 11 - sistemul acoperă un domeniu larg de frecvențe, având o rezoluție foarte bună, de  
minimum 1 Hz;
- 13 - posibilitatea utilizării unei game largi de forme de undă (sinusoidală, dreptun-  
ghiulară, triunghiulară, dinți de ferăstrău etc.);
- 15 - posibilitatea suprapunerii mai multor frecvențe simultan;
- 17 - posibilitatea baleierii frecvenței între două valori prestabilite;
- 19 - posibilitatea realizării vibrării pentru perioade de timp prestabilite, prin funcționare  
continuă sau discontinuă, având predefinite intervalele de repaus și de funcționare;
- 21 - menținerea sub control a distanței interelectrodice pe întreg parcursul desfășurării  
procesului;
- 23 - creșterea productivității celulei de electroliză prin creșterea densității de curent;
- 25 - randamente de curent și de substanță superioare;
- 27 - reproductibilitate foarte bună a rezultatelor;
- 29 - deoarece favorizează creșterea densității de curent, se poate aplica și la soluții  
foarte diluate;

- versatilitate foarte mare - sistemul poate fi adaptat pentru orice proces electrochimic  
în care este necesară mișcarea relativă electrod-electrolit, dar poate fi utilizat și în cazul  
oricărui proces care necesită vibrarea oricărui element static.

27 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura ce  
reprezintă schema de principiu a sistemului de vibrare a elementelor statice/electrozilor  
29 conform invenției, în cazul unui proces electrochimic.

Sistemul de vibrare a elementului static/electrodului **4**, conform invenției, propune  
31 realizarea unui sistem compus dintr-un generator **1** de semnal (funcții), un amplificator de  
putere **2** și un traductor electromagnetic **3**, la care se atașează elementul static/electrodul  
33 **4** printr-un sistem de prindere.

Generatorul **1** de semnal (funcții) are următoarele caracteristici: domeniul minim de  
35 frecvență este între 5 și 300 Hz, cu o rezoluție de minimum 1 Hz; forma de undă poate fi  
sinusoidală, dreptunghiulară, triunghiulară, dinți de ferăstrău etc.

37 Generatorul **1** de semnal poate fi hardware sau software. În cazul generatorului **1** de  
semnal software, acesta rulează pe un computer compatibil, iar semnalul se culege de la  
39 ieșirea Line Out a plăcii de sunet.

Amplificatorul **2** de putere trebuie să fie cât mai liniar pe domeniul 5...300 Hz.

41 Traductorul **3** electromagnetic este conectat la ieșirea amplificatorului **2** de putere,  
și produce o mișcare oscilatorie a cărei frecvență este dictată de generatorul **1** de semnal.

43 Elementul static/electrodul **4** se atașează la traductorul **3** electromagnetic prin  
intermediul unui sistem de prindere.

45 Amplitudinea mișcării oscilatorii  $A$  depinde de puterea de la ieșirea amplificatorului  
 $2 P$  și de frecvența semnalului generat  $v$ .

47 Frecvența mișcării periodice  $v$  poate fi prestabilită prin generatorul **1** de semnal.

# RO 128016 B1

În funcție de modul de prindere a elementului static/electrodului <b>4</b> , vibrarea se poate realiza atât longitudinal, în acest caz mișcarea are loc paralel cu suprafața activă în plan orizontal sau vertical, cât și transversal, caz în care mișcarea are loc perpendicular pe suprafața activă.	1 3
<b>Exemplu</b>	5
Se prepară o soluție de $\text{CuSO}_4$ cu concentrația 0,05 M. 50 ml soluție $\text{CuSO}_4$ 0,05 M se introduc în celula de electroliză, care este legată la un potențostat.	7
Se trasează curba de polarizare în condiții staționare. Parametrii de lucru ai celulei sunt:	9
- electrod de lucru: electrod de cupru cu suprafața activă de $0,05 \text{ cm}^2$ ;	
- electrod de referință: $\text{Ag}/\text{AgCl}$ (sat.KCl);	11
- electrod auxiliar cu suprafața de $0,25 \text{ cm}^2$ ;	
- viteza de baleiere: $20 \text{ mV/s}$ ;	13
- domeniul de potențial: de la $+100 \text{ mV}$ la $-1100 \text{ mV}$ .	
Se conectează apoi sistemul de vibrație și se trasează curba de polarizare în regim de vibrație a electrodului, păstrând aceiași parametri de lucru ai celulei.	15
Se pornește generatorul de semnal <b>1</b> , și pentru sistemul de vibrație se setează următorii parametri: frecvența mișcării oscilatorii la $30 \text{ Hz}$ , tipul formei de undă sinusoidală. Pe amplificatorul de putere <b>2</b> se alege o valoare a puterii de $25 \text{ W}$ .	17 19
Semnalul electric este generat de generatorul de semnal <b>1</b> , apoi este amplificat de amplificatorul de putere <b>2</b> , iar prin transductorul electromagnetic <b>3</b> , conectat la ieșirea amplificatorului <b>2</b> , semnalul electric amplificat este transformat în mișcare oscilatorie transmisă electrodului <b>4</b> .	21 23
Se suprapun cele două curbe de polarizare obținute în regim staționar și în regim de vibrație, și se observă o dublare a valorii densității de curent în cazul vibrației față de regimul staționar, trăgându-se concluzia că densitatea de curent crește prin utilizarea vibrației, conducând la îmbunătățirea randamentului de curent.	25 27
Pentru aceeași soluție de $\text{CuSO}_4$ 0,05 M se setează valoarea frecvenței la $40 \text{ Hz}$ și se fac aceleași determinări. Se schimbă apoi forma de undă - se setează forma dreptunghiulară. Pentru fiecare variantă se trasează curbele polarografice.	29
Există astfel posibilitatea efectuării unui număr mare de determinări, prin modificarea câte unui parametru pe rând, și menținerea constantă a celorlalți parametri, pentru diferite concentrații ale soluției, din care se poate în final concluziona care este varianta optimă la care electrodepunerea ionilor metalici se realizează în condițiile cele mai avantajoase.	31 33

# RO 128016 B1

1

## Revendicare

3

Sistem de vibrare a elementelor statice/electrozilor, cu aplicații în procese chimice și electrochimice, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea unei mișcări de oscilație determinată de un semnal electric, este constituit dintr-un generator (1) de semnal, amplificat de un amplificator de putere (2), și transformat apoi de către un traductor electromagnetic (3) conectat la ieșirea amplificatorului (2) de putere, în lucru mecanic, sub forma unei mișcări oscilatorii care este transmisă unui element static (4), atașat traductorului electromagnetic (3) printr-un sistem de prindere.

5

7

9

