

Invenția se referă la un procedeu de obținere electrolică a metalelor pure, în special din soluții acide de electroliți din industria galvanică, el poate fi aplicat și în alte scopuri, de exemplu, la lichidarea deșeurilor din industria de prelucrare a metalelor în formă de așchii metalice sau de pilitură de fier, de cupru, de nichel, de cobalt, de tantal și de alte metale, precum și în metalurgia pulberilor.

Este cunoscut procedeu de obținere electrolică, de exemplu, a fierului rafinat [1, pag. 152...153] în formă de precipitat macrocristalin în electroliți de clorură de sulfat, în care în calitate de anodi servesc plăcile din fier armco, iar în calitate de catodi servește aluminiul pur. Precipitarea electrolică a fierului se efectuează din electrolit de clorură, ce conține 45...60 g/l de ioni de fier Fe^{2+} și adaosuri de 5...10 g/l de $BaCl_2$ și 15 g/l de $NaHCO_3$ densitatea curentului catodic fiind $D=10 A/m^2$ și la temperatura de cameră. În procedeu dat precipitatul conține circa $1 \cdot 10^{-2}\%$ de carbon, urme de fosfor și sulf liber de impurități, precum și oxigen de cantitate de 0,1...0,2%.

La utilizarea electrolitului de sulfat conținutul de sulf în fier atinge $15 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}\%$. Pentru reducerea de fier a oxigenului precipitatul se tratează cu hidrogen sau este supus tratamentului pirometalurgic în vid în prezența carbonului, totodată, conținutul de oxigen scade până la $2 \cdot 10^{-3}\%$. În continuare se efectuează prăjirea fierului în curent de hidrogen uscat la 1173...1673 K. Desulfatizarea fierului se efectuează în vid înalt cu utilizarea adaosurilor de staniu, stibiu și bismut, care formează sulfuri volatile.

Aplicarea procedeuului dat de obținere a fierului rafinat necesită utilaj special costisitor și nu permite de a regla conținutul de impurități.

Este cunoscut, de asemenea, procedeu de obținere electrolică a fierului de puritate avansată, care constă în extragerea clorurii de fier cu ajutorul eterului din 1N de soluție de HCl și reducerea ulterioară a clorurii de fier trivalent până la clorură de fier bivalent cu utilizarea în reacție a fierului pur. După purificarea preliminară de cupru a clorurii de fier prin tratarea cu reactiv sulfuros și cu eter se obține soluție pură de clorură de fier, care este supusă electrolyzei ulterioare. Precipitatele catodice de fier obținute conțin oxigen și carbon care se înlătură prin prăjire în vid [1, pag. 153].

Procedeu dat de obținere a fierului pur include operația de purificare a soluției de cuprul pe care îl conține prin tratarea cu eter volatil, operația de includere în soluție a clorurii de fier, ceea ce necesită anumite condiții de protecție a muncii, utilaj special de prăjire în vid și consum suplimentar de resurse pentru operațiile preliminare și de încheiere.

Cea mai apropiată soluție prin esența tehnică și prin rezultatul obținut este aplicarea procedeuului [2], care include electroliza electrolitului pompat, separarea de la catod a particulelor metalice prin acțiunea elementelor abrazive, transferarea particulelor în fază organică lichidă cu densitatea ce depășește densitatea soluției de electrolit și folosirea în electroliza a curentului continuu.

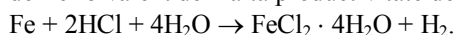
Dar acest procedeu nu permite de a obține metale pure din cauza aplicării în electroliza a curentului continuu și lipsei de măsuri și operații speciale pentru purificarea suplimentară a soluțiilor de impurități (procedeu este luat drept cea mai apropiată soluție).

Problema procedeuului revendicat este reducerea electrolică a conținutului de impurități în metale la dirijarea regimurilor lor de precipitare și utilizarea deșeurilor din industria de prelucrare a metalelor.

Problema propusă se rezolvă prin aceea că în procedeu de reducere electrolică a conținutului de impurități în metale care include electroliza soluției apoase de electrolit pompate, separarea de la catod a particulelor metalice reduse (pe baza elementelor abrazive), transferarea particulelor în fază organică lichidă din perlorbutadienă sau din percloretină (cu densitatea ce depășește densitatea soluției de electrolit) prin aplicarea asupra sistemului a curentului electric, exterior [2], conform invenției, la pregătirea soluției apoase de electrolit prin dezvoltarea particulelor metalice se folosește acid clorhidric sau sulfuric cu calificativul "pur din punct de vedere chimic" sau "pur pentru analiza" și apă dublu distilată pentru pregătirea inițială a soluției apoase clorhidrice sau sulfurice de electrolit se utilizează deșeurile din industria de prelucrare a metalelor în formă de așchii metalice sau de pilitură de fier, iar în ciclul secundar și în cele ulterioare – particulele metalice precipitate, totodată obținerea metalelor pure se efectuează cu aplicarea asupra electrolizorului a curentului periodic exterior cu impuls retur reglabil pe durată [3], (care permite de a exercita influență asupra procesului cu electrozi și asupra componenței precipitatului catodic).

Esența invenției constă în reducerea conținutului de impurități în precipitatele de metale obținute pe catod, incluzând pregătirea electroliților prin dezvoltarea în soluție apoasă de acid a deșeurilor din industria de prelucrare a metalelor în formă de pilitură de fier sau de pulbere regresate și spălate în prealabil, limpezirea, filtrarea și circulația multiplă a soluției electrolitului prin separatorul de metal [2], precipitarea electrolică pe catod a metalului eliminat cu ajutorul curentului periodic, scoaterea periodică a metalului în formă de particule înalt dispersate (dendritelor), colectarea particulelor tăiate în fază organică, spălarea, dezvoltarea repetată în acid pur din punct de vedere chimic sau pur pentru analiză și precipitarea ulterioară repetată a metalului pe catod cu utilizarea în timpul electrolyzei a curentului periodic cu impuls retur reglabil [3].

La pregătirea electrolitului cu utilizarea, de exemplu, a așchiilor de oțel cu conținut redus de carbon, formarea clorurii de fier bivalent de înaltă productivitate decurge conform reacției:



Pentru obținerea a 198,828 g de sare de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ sunt necesare 55,85 g de fier pur și 72,93 de acid clorhidric. La încălzirea soluției până la 333...343 K electrolitul saturat cu fier obținut conține 440...500 g/l de sare de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, concentrația mărită a electrolitului permite de a intensifica procesul de precipitare a fierului cu 20...25% în comparație cu [2].

Utilizarea la precipitarea metalului a curentului periodic cu impuls de retur reglabil pe durată dă posibilitate de cale electrică de a exercita influență asupra gradului de puritate al metalului precipitat.

Indicele repetării unor asemenea cicluri (etape) depinde de cerințele față de puritatea metalului.

În timpul trecerii impulsului retur de curent periodic are loc cea mai importantă dezvoltare a cristalelor intensive de fier și de alte metale, saturate cu impurități străine, de exemplu, cu carbon, sulf, oxigen, care au fost eliminate pe suprafața catodului, precum și distrugerea și îndepărtarea de la catod a peliculei pasivante, ceea ce înlesnește accesul ionilor de fier înspre suprafața catodului în timpul trecerii ulterioare a impulsului de curent direct.

Activarea electrochimică a suprafeței catodului permite de a mări densitatea curentului de impuls direct, și respectiv, de a mări viteza procesului de precipitare electrolitică a metalului din soluția de electrolit.

Procesul se efectuează când viteza curgerii electrolitului este de 0,05 m/s la tăierea abrazivă ciclică și trecerea în faza a doua din percloretilenă a particulelor metalice în formă de dendrite la temperatura de 292...295 K și $D_k = 32 \cdot 10^3 \dots 42 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ și $D_a = 5 \cdot 10^3 \dots 20 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$. În intervalul dat de schimbare a temperaturii se produce cea mai mare extracție a ionilor de fier bivalent cu cel mai mic conținut de impurități.

Procedeu de reducere electrolitică a conținutului de impurități în metale se realizează în dispozitiv (conform brevetului 747 din 1996) și include aplicarea cu destinație nouă a cunoscutului procedeu de regenerare a soluțiilor de decapare a metalelor, care include electroliza soluției apoase a sărurilor de metale spuse purificării la $\text{pH}=0,8 \dots 1,8$, când soluția avansează cu viteza de 0,05...0,30 m/s, separarea periodică a particulelor de metal pe baza acționării asupra lor a elementelor abrazive și trecerea particulelor în fază organică inertă din percloretilenă sau din perclorbutadienă, densitatea căreia este mai mare decât densitatea soluției supuse prelucrării, indicele de activitate a ionilor de hidrogen (pH) al soluției pentru fier fiind de 0,8...1,8, iar pentru cupru – de 2,5...4,2.

În timpul cunoscutei electrolitice a cuprului de incluziuni străine se utilizează soluție apoasă, ce conține 125...130 g/l de $\text{CuSO}_4 + 120 \dots 230 \text{ g/l}$ de H_2SO_4 cu $\text{pH}=2,7 \dots 4,2$.

În calitate de electrolit de acoperire cu fier se utilizează soluție apoasă de clorură și de sulfat, saturată cu ioni de fier până la concentrația de 120...170 g/l la temperatura de 290...295 K, și procesul se desfășoară în condiții de curgere, pentru electrolitul de clorură se stabilește densitatea curentului de impuls direct $D_k = (34 \dots 43) \cdot 10^{+3} \text{ A/m}^2$ și densitatea curentului de impuls de retur $D_a = (5 \dots 20) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 0,8 \dots 1,8$, în cazul în care se precipită cupru se utilizează soluție apoasă de sulfat care conține 135...150 g/l de $\text{CuSO}_4 + 120 \dots 145 \text{ g/l}$ de H_2SO_4 cu $\text{pH} = 3,2 \dots 4,7$ și $T = 313 \dots 325 \text{ K}$, care contribuie la formarea dendritelor, procesul se desfășoară la densitatea $D_k = (10 \dots 14) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, $D_a = (0,5 \dots 10) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ până la concentrația remanentă a Cu^{2+} 40...45 g/l.

În afară de această, utilizarea curentului periodic cu impuls retur reglabil permite de a efectua precipitarea selectivă a metalelor și a dirija componența lor, formarea structurii, proprietățile fizico-mecanice (duritatea, rezistența, adeziunea la bază) pe baza schimbării parametrilor impulsului retur de curent.

Utilizarea mediului organic neutru cu densitatea de 1,62 g/cm³, care posedă stabilitate înaltă în soluțiile acizilor minerali cu temperatura de fierbere mai mare de 373 K și ulectabilitatea satisfăcătoare a particulelor de metal care se separă de la catod permite de a le precipita, a le acumula pe fundul cuvei, a le duce la depozit, a le păstra și a le transporta fără prelucrare ulterioară.

Intervalul de schimbare a indicelui de aciditate pH, de exemplu, pentru electrolitul de clorură, de la 0,8 până la 1,8 este condiționat de condițiile optime de obținere a precipitatelor de fier în formă de dendrite când densitățile impulsului direct de curent sunt mai mare de 8...10 ori și mai mult, deoarece la deplasarea pH mai jos de 0,8 se observă sporirea îmbogățirii cu hidrogen a precipitatelor, iar la pH mai mare decât 2,4 are loc includerea sporită în precipitate a hidroxizilor – $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pe marginile blocurilor și grăuncioarelor.

O dată cu mărirea densității impulsului direct de curent până la $42 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ se observă mărirea vitezei de creștere și de subțire a dendritelor, ceea ce înlesnește extragerea lor cu elementele de intercalare abrazive și mărește termenul de utilizare a elementelor de intercalare. O dată cu mărirea densității impulsului retur de curent D_a de la $5 \cdot 10^3$ până la $20 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ precipitatele de fier capătă formă de grăuncioare mășcate, devin mai noi, iar includerea în ele a hidrogenului și oxigenului (în componența substanțelor de impurificare) scade, valoarea de amplitudine a polarizării catodice se deplasează în direcție electropozitivă, neconducând la formarea acoperirilor totale în diapazonul selectat de schimbare $D_a=(5 \dots 20) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$.

Mărirea D_k mai mult decât $42 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ când $D_a = 20 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ conduce la încălzirea electrolitului și la pulsația curentului în circuit din cauza perturbării vitezelor de desfășurare a reacțiilor pe electrozi și apariției componente de concentrare a polarizării. procesul de precipitare a fierului obține stabilitate la menținerea temperaturii soluției în intervalul de 290...298 K și a parametrilor electrolizei menționați mai sus, viteza de curgere a soluției de 0,05...0,20 m/s asigură schimbul de căldură optim cu mediul ambiant, agitarea soluției și desfășurarea stabilă a proceselor electrochimice în zona reactorului. La mișcarea vitezei de curgere sub 0,05 m/s se observă o creștere bruscă a polarizării (până la – 0,95 V), iar la depășirea vitezei de curgere peste 0,3 m/s în viteza procesului nu se observă schimbări esențiale, cu toate acestea, se mărește evacuarea particulelor în cuvă.

La obținerea precipitatelor de cupru purificate din electrolitul de sulfat cu concentrația de 110...140 g/l valoarea pH a soluției se schimbă în limitele de 2,5...4,2, temperatura se menține la nivelul de 303...330 K când densitatea curentului de impuls direct $D_k = 16 \cdot 10^3$, $D_a = 6 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, gradul de polarizare se schimbă în limitele de – 0,12 ... - 0,7 V. Electroliza se desfășoară până la concentrația remanentă a ionilor de cupru de 40...45 g/l. Mărirea densității D_k peste $16 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ conduce la precipitarea dendritelor subțiri filiforme, care sunt evacuate în mare cantitate de curentul de electrolit, iar micșorarea densității D_k sub $10 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ conduce la scăderea eficienței procesului și la înrăutățirea calității precipitatelor.

La valoarea densității $D_a = (2...6) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ se precipită cristale cu cel mai mic conținut de impurități, creșterea temperaturii până la 330 K contribuie la formarea constantă a dendritelor, iar micșorarea temperaturii sub 303 K conduce la formarea zonelor cu acoperire totală și îngroșarea dendritelor.

Rezultatul tehnic este atins pe baza utilizării pentru pregătirea soluției de acizi clorhidric sau sulfuric cu calificativul "pur din punct de vedere chimic" sau "pur pentru analiza", apă dublu distilată, precum și a curentului periodic cu impuls retur reglabil pe durată și repetării multiple a ciclurilor de dezvoltare și precipitare a metalului în funcție de cerințele față de puritatea acestuia.

Exemplu. 20 de electroliți de clorură din așchii de oțel conținând 120...180 g/l de ioni de Fe^{2+} cu densitatea inițială de 1,24...1,25 g/cm³ la pH = 0,8...2,4 și temperatura de 295 K, după limpezire și filtrare s-au turnat în cuvă, care conține percloretilenă cu densitatea de 1,62 g/cm³, în electroliți a fost cufundat un reactor electric până la hotarele de delimitare a fazelor. Viteza de curgere a soluției prin reactor s-a stabilit egală cu 0,05...0,30 m/s, electroлиза s-a desfășurat până la concentrația remanentă a fierului bivalent de 25 g/l (conform rezultatelor analizei referitoare la Fe^{2+}).

Eliminarea precipitatului sub formă de dendrite de metal în condiții de curgere cu activarea mecanică a suprafeței catodului cu elemente de intercalare abrazive și decaparea periodică suplimentară a cristalelor instabile ale acestei suprafețe cu ajutorul impulsului retur de curent reglabil pe durata impulsului de curent conduc la reducerea polarizării catodice, permit de a desfășura procesul de precipitare a dendritelor cu densitățile mărite până la $42 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ și mai mult pentru impulsul retur de curent, care depășește valorile de limită pentru procesele de precipitare staționare, de exemplu, referitoare la electroliții de clorură de acoperire cu fier, cu $(10...15) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ când gradul de puritate este mare, iar gradul de îmbogățire cu hidrogen a precipitatelor catodice de metal este scăzut.

Gradul de puritate al metalului depinde în acest caz de numărul optimal de cicluri de repetare a operațiilor de dizolvare și precipitare a metalului, rezultatele înalte se obțin la schimbarea densității curentului de impuls direct în limitele de $(34...42) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ și densitatea curentului de impuls retur în limitele de $(5...20) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$.

Când densitatea curentului de impuls direct este constantă $42 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ cu mărirea densității curentului de impuls retur de la $5 \cdot 10^3$ până la $20 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ (experiențele 1-4) eficiența procesului de precipitare a fierului se micșorează cu 12...16% în comparație cu procesul când lipsește impulsul retur de curent (5), totodată, îmbogățirea cu hidrogen a precipitatelor se reduce de 3 ori și mai mult, concomitent se micșorează procentul includerii în precipitate a oxigenului, în componența hidroxizilor de fier $\text{Fe}(\text{OH})_2$ și altor impurități străine, ceea ce permite de a mări gradul de puritate al fierului precipitat.

Unei testări analogice a fost supus electrolitul cuprosulfatic, care conține 135 g/l de ioni de Cu^{2+} , densitatea soluției fiind de 1,24 g/cm³, pH = $4 \pm 0,5$, T= 295 K, care s-a consumat până la concentrația remanentă de 23 g/l de Cu^{2+} .

Rezultatele experimentelor procedurii sunt prezentate în tabel. Din analiza rezultatelor obținute reiese că limitele revendicate de schimbare a parametrilor utilizați sunt optime.

După cum reiese din rezultatele experimentelor, în procesul de precipitare a fierului și cuprului, densitatea de impuls retur fiind respectiv de $42 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ și $16 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ (experimentele 1-4) cu mărirea densității curentului de impuls retur de la $5 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ până la $20 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ la precipitarea fierului și de la $2 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ până la $8 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ la precipitarea cuprului includerea în precipitatele de fier a hidrogenului se reduce de la 2,1 ml/100 g până la 0,7 ml/100 g (după primul ciclu de purificare), și de la 0,1 ml/100 g (100 g până la zero – după al treilea ciclu de purificare) includerea hidrogenului în precipitatele de cupru nu a fost depistată. Totodată, se observă reducerea analogă a conținutului de impurități nedizolvate în precipitatele de fier până la $3 \cdot 10^{-5} \text{ g/100 g}$ și ale cuprului până la $2 \cdot 10^{-5} \text{ g/100 g}$ de precipitat.

În lipsa impulsului retur de curent (experimentul 5) în precipitatele de fier cele mai mari incluziuni sunt cele de hidrogen și de impurități, în precipitatele de cupru – cele de impurități, iar dendritele scurtcircuitează anodul cu catodul. O dată cu mărirea densității curentului de impuls direct până la $45 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ (experimentul 9), iar a impulsului retur până la $20 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ conținutul de hidrogen în precipitatele de fier (după al treilea ciclu de purificare) nu a fost depistat, cantitatea de impurități nedizolvate rămâne mare.

Astfel, rezultatele experimentelor procedurii propus confirmă că scopul legat de micșorarea conținutului de impurități în metale cu ajutorul curentului periodic cu impuls retur reglabil pe durată a fost atins.