

**Descriere:**

Invenția se referă la procedeele de regenerare a soluțiilor epuizate de decapare și de extragere selectivă din ele a metalelor, de preferință în industria galvanică și metalurgică, tehnologia fabricării circuitelor imprimate, și poate fi utilizată în alte ramuri ale industriei, unde se formează deșeurile ale soluțiilor epuizate de decapare a fierului, cuprului, nichelului și altor metale și aliaje ale lor.

Se cunosc procedee de regenerare a soluțiilor de decapare pe baza extragerii electrochimice a metalelor [1].

Cea mai apropiată soluție, conform esenței tehnice și rezultatului obținut, este procedeul [2], care asigură regenerarea soluțiilor epuizate de decapare, extrăgând concomitent din ele metalele în stare pulverulentă. Procesul de regenerare include electroliza soluțiilor utilizate și separarea de pe suprafața catodului a metalelor reduse sub formă de suspensii fine, folosind o fază organică suplimentară. Faza organică în acest caz se află pe suprafața soluției de decapare, iar în calitate de catod se utilizează un tambur rotativ, dotat cu mecanism de răzuire.

Însă acest procedeu nu este suficient de eficace din cauza randamentului relativ scăzut după curent de reducere a metalelor din cauza densității active relativ mici a curentului și tensiunii majorate la clemenele electrolizorului, datorită formării peliculei organice pasive pe suprafața de reacție a catodului. În plus, particulele formate ale metalelor sunt chimic insuficient de rezistente în mediul soluțiilor regenerate de decapare, ceea ce duce la dizolvarea lor parțială după eliminarea pe catod.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este de a spori eficiența procesului de regenerare a soluțiilor epuizate de decapare și a reduce consumul de energie.

Sarcina pusă se realizează prin faptul că procedeul de regenerare a soluțiilor epuizate de decapare a metalelor include electroliza soluțiilor și separarea metalelor reduse sub formă de suspensii de particule fin dispersate, folosind o fază organică lichidă și lichide organice inerte grele, imiscibile de tipul hidrocarburilor clorurate cu densitatea depășind densitatea soluției apoase utilizate de decapare, cu distanța între sistemul electrodic și hotarul interfazic de 15...30 mm, procesul se desfășoară în condiții dinamice cu viteza liniară a fluxului soluției tratate de 0,05...0,30 m/s, tăind abraziv-mecanic ciclic și trecând în faza organică particulele dendritiforme ale metalelor, reduse pe catod.

În calitate de fază organică se utilizează percloretilena sau perclorbutadiena.

În calitate de soluție apoasă se folosește soluția de decapare clorhidrică sau sulfatică, conținând până la 60...100 g/L ioni de fier la temperatura de 18...24°C și pH egal cu 0,7...1,8, procesul se desfășoară în condiții dinamico-fluide cu densitatea catodică a curentului de 100...320 A/dm<sup>2</sup> sau se folosește soluția de decapare cupro-amoniacală, conținând până la 150...240 g/L ioni de cupru la temperatura de 18...40°C și pH egal cu 8...10, procesul decurgând în condiții fluido-dinamice cu densitatea catodică a curentului de 40-90 A/dm<sup>2</sup>.

Realizarea procedurii de regenerare a soluțiilor epuizate de decapare a metalelor se desfășoară într-un dispozitiv, conținând un corp cu catod cavitat și un anod, instalați în el, nipluri de admisiune și evacuare a soluțiilor, un dispozitiv de acționare electrică, un sistem de contact electric și un șurub special de reglare a distanței catod-anod. Catodul, confecționat din oțel inoxidabil, este compus din partea superioară cilindrică și partea inferioară îngustată sub formă tronconică. Catodul este instalat vertical în adâncul volumului activ al soluției de decapare în corpul căzii până la nivelul fazei organice, partea superioară a catodului are perforații pentru trecerea soluției. Anodul tronconic cu axă este amplasat în partea inferioară a catodului, cu posibilitatea rotirii în jurul axei. Pe suprafața conică exterioară a anodului sunt instalate garnituri abrazive pe arcuri, în partea superioară la baza tronconului e fixat pe axă un impeller, în partea superioară a axei este instalat sistemul de contact, conectat la polul pozitiv al sursei de curent continuu, dispozitivul de acționare electrică și șurubul de reglare a distanței interelectrodice prin reglarea înălțimii deplasării anodului, iar în partea inferioară a dispozitivului, sub catod, în volumul fazei organice este amplasată o mufă-stabilizator cu con de distribuție, în interiorul căruia sunt magneți.

Realizarea procesului de regenerare a soluțiilor epuizate de decapare se asigură datorită depunerii electrochimice a metalelor pe suprafața interioară a catodului conic, confecționat, de exemplu, din titan sau oțel inoxidabil, rezistente în mediul activ dat datorită formării peliculei pasive superficiale. Din această cauză se realizează adevărată reducere a precipitatelor dendritiforme de metale, ceea ce face posibilă înlăturarea lor ciclică de pe suprafața catodului prin tăierea cu ajutorul garniturilor abrazive instalate pe anodul rotativ și sedimentarea particulelor de metal în faza organică.

Anodul poate fi confecționat din titan, placat cu oxizi de metale nobile, oxizi de mangan, nichel, cobalt, precum și din oțel inoxidabil, grafit compozițional și alte materiale cunoscute.

Fluxul soluției regenerate în spațiul interelectrodic contribuie la reducerea polarizării electrodice și dă posibilitate de a efectua procesul de electroliză la densități de curent majorate, depășind valorile-limită, la aceasta contribuie, de asemenea, distanța catod-anod mică, în limitele 0,7...3,5 mm. Aceste valori ale distanței interelectrodice fac posibilă desfășurarea procesului până la epuizarea practică a soluțiilor de regenerat în ceea ce privește ionii metalelor extrase, deoarece rezistența electrică în acest caz are o influență nesemnificativă asupra procesului electrodic. În plus, activarea ciclică locală a suprafeței catodului cu garniturile abrazive contribuie la disproporționarea reacțiilor electrodice și la descărcarea mai completă a tuturor ionilor de metale, prezenți în soluție.

Numărul garniturilor abrazive și viteza rotirii lor la o densitate prestabilită de curent se aleg astfel, încât să se asigure înlăturarea ciclică a metalelor precipitate pe catod sub formă de dendrite cu mărimea particulelor de 0,4...5 μm, care asigură o stabilitate suficientă a lor necesară transferului din zona reacției în faza organică neutră de protecție a soluției.

Datorită densității mai mari a fazei organice în raport cu electrolitul tratat la hotarul de separare a lor se formează un strat de separare a fazelor. Faza organică nu trebuie să se dizolve în apă și trebuie să fie rezistentă chimic față de soluția regenerată.

Astfel de proprietăți posedă hidrocarburile clorurate grele, cele mai potrivite fiind percloretilena cu densitatea de 1,62 g/cm<sup>3</sup> și perclorbutadiena cu densitatea de 1,7 g/cm<sup>3</sup>. Aceste substanțe au o rezistență înaltă în soluția de acizi minerali și baze, au temperatura de fierbere peste 100°C și o umectabilitate satisfăcătoare a particulelor de metale, când ajung în acest mediu, după care particulele se precipită și se acumulează în mediu inert la fundul căzii, de unde se extrag periodic pe măsura acumulării lor.

În funcție de extragerea ionilor de metale acumulați la decapare soluțiile de decapare își regenerează proprietățile și după corectare pot fi reutilizate în procesul de producere.

Aciditatea soluțiilor epuizate de decapare clorhidrică sau sulfatică a oțelului și aliajelor fieroase, caracterizată de pH 0,7...1,8, depinde de condițiile optime de formare a precipitatelor de fier în cazul densităților curentului catodic majorate de 2...7 ori, deoarece la micșorarea pH-ului sub 0,7 se reduce randamentul fierului după curent și sporește eliminarea hidrogenului gazos, iar la valoarea pH-ului peste 2,2 are loc îngroșarea dendritelor, ceea ce complică răzuirea lor cu ajutorul garniturilor abrazive, care se uzează mai

rapid, iar în regiunea de lângă catod apare hidroxid de fier (III), ceea ce nu este de dorit. Intervalul dat de valori ale pH-ului este bazat pe datele statistice medii în urma măsurărilor în soluțiile epuizate de decapare.

Procesul de electrocristalizare a fierului decurge la un curent-limită, în condițiile date, cu densitatea catodică a curentului de 100...320 A/dm<sup>2</sup>, când se formează sediment de fier dendritiform, slab aderent la suprafața catodului. Valoarea polarizării catodului în acest caz este în limitele -0,6...-1,2 V.

Odată cu reducerea densității curentului catodic potențialul electrodului se deplasează în regiunea electropozitivă în raport cu limita menționată, ceea ce duce la formarea sedimentelor compacte ale fierului sub formă de acoperire, eliminarea mecanică a căreia este dificilă. Deplasarea potențialului catodului în regiunea mai electronegativă în cazul majorării densităților curentului peste valoarea menționată duce la încălzirea accelerată a soluției și la dereglarea regimurilor stabilite de desfășurare a reacțiilor electrolice (soluția începe să fiarbă și se elimină gaze în spațiul anod-catod), de aceea este necesară menținerea temperaturii soluției regenerate de decapare a metalelor în intervalul 18...24°C, care în cazul parametrilor sus-menționați ai procesului și vitezei fluxului soluției de 0,05...0,30 m/s asigură decurgerea reacțiilor electrolice necesare pentru extragerea mai completă a ionilor de fier.

În cazul utilizării în tehnologie a soluțiilor cupro-amoniacale de decapare cantitatea de ioni acumulați de cupru împreună cu cei din soluția inițială atinge 140...150 g/L. Valoarea pH-ului soluției este în limitele de 8,5...9,5, densitatea soluției este de 1,14...1,15 g/cm<sup>3</sup>.

Electroliza soluției epuizate cu conținut de cupru se realizează în mod analogic cu electroliza fierului, dar la densități mai joase ale curentului catodic, ele constituind 40...100 A/dm<sup>2</sup>, și, respectiv, cu valori mai electropozitive ale potențialelor, egale cu -0,25...-0,65 V, cauzate de natura metalului.

Rezultatul tehnic al invenției constă în sporirea vitezei și randamentului de reducere a metalelor și protejarea lor de redizolvare.

Dispozitivul pentru aplicarea procedurii, conform invenției, conține (fig. 1) un corp al căzii 1 cu fund oblic și capac, un niplu 2 de admisiune a soluției epuizate și niplurile 3 și 4 de evacuare, respectiv, a soluției epuizate și a fazei organice, precum și un electroreactor perforat 5, care include un catod tronconic cavitat (tubular) 6, un anod tronconic insolubil 7 cu garnituri abrazive 8, instalate în el pe arcuri 9, o axă 11, pe anod, deasupra, fiind fixat pe axă un impeller 10 cu pale. În partea superioară a axei e situat un mecanism 12 de ridicare-reglare, în interiorul căruia este amplasat un dispozitiv de acționare 13, un sistem glisant de contact 14 și un șurub de reglare 15 pentru asigurarea deplasării verticale a anodului la stabilirea distanței interelectrolice în interiorul electroreactorului 5, care este cufundat în soluție până la nivelul 16 cu mufa de distribuție 17, în interiorul căreia sunt amplasați magnetii 18.

Dispozitivul funcționează în modul următor.

În corpul 1 al căzii se toarnă lichid organic greu de tipul percloretilenei sau perclorbutadienei până la nivelul niplului 3, apoi prin niplu se toarnă soluția epuizată de decapare, se conectează acționarea electrică 13, sursa de curent continuu pentru conectarea polului negativ la corpul electroreactorului 5 și a celui pozitiv la sistemul glisant de contact 14. Cu ajutorul șurubului de reglare 15 se instalează jocul interelectrolic, el fiind de regulă în limitele de 0,5...2,5 mm.

La rotire impellerul 10, fixat pe axa 11, pompează soluția de tratat, care trece prin perforațiile electroreactorului 5, cufundat în soluție până la nivelul fazei organice. Soluția de tratat, trecând prin spațiul interelectrolic, format de anodul tronconic 7 rotativ și catodul tronconic 6 static, se supune electrolizei și din ea pe catod se sedimentează sub acțiunea câmpului electric particule metalice dendritiforme, tăiate periodic cu ajutorul garniturilor abrazive 8 arcuite.

Suspensia, formată sub presiunea hidraulică creată, se evacuează rapid în faza organică inertă pentru a preveni dizolvarea ulterioară a particulelor formate în soluția de decapare. Pentru reducerea turbulenței fluxului suspensiei ea este orientată în dispozitivul stabilizator 16 coniform, unde particulele tăiate de garniturile abrazive se distribuie și se scurg pe suprafața conului la fundul căzii 1. La eliminarea materialelor feromagnetice efectul de eliminare a particulelor se mărește cu ajutorul magnetilor 18 protejați de masă plastică. Soluția tratată se evacuează din faza organică în cea apoasă datorită unei densități mai joase a fazei apoase, evacuându-se concomitent și gazele formate în procesul electrolizei. Astfel se obține înălțurarea eficientă a metalului din soluția epuizată de decapare, prevenind dizolvarea repetată a particulelor.

Soluția de decapare după regenerare se evacuează prin niplu 3, în caz de necesitate se corectează și poate fi reutilizată în producere.

Regenerarea soluțiilor epuizate de decapare a oțelului se produce până la concentrația reziduală a ionilor de Fe (II) de 10 g/L, când reutilizarea soluției regenerate poate fi reînnoită.

Mai mult decât atât, această concentrație reziduală a ionilor de Fe (II) este tehnologic necesară, deoarece ionii de Fe (II) și parțial de Fe (III) participă în reacțiile procesului de decapare a suprafeței fierului și aliajelor lui, ceea ce se reflectă benefic asupra calității decapării.

În mod analogic, regenerarea soluției epuizate cupro-amoniacale de decapare se efectuează până la concentrația reziduală a ionilor de cupru (II) de 37...40 g/L cu posibilitatea reutilizării după corectare în procesul tehnologic de decapare a cuprului și aliajelor lui.

#### *Exemplu*

Soluția apoasă sulfatică epuizată de decapare de 40 %, conținând 60...180 g/L ioni de fier (II) cu densitatea de 1,47 g/cm<sup>3</sup>, pH 1,2, temperatura 19°C, a fost amplasată în cada unde în calitate de fază organică s-a utilizat perclorbutadiena. Extragerea electrochimică a fierului s-a efectuat cu ajutorul dispozitivului solicitat prin cufundarea electroreactorului până la hotarul interfazic, în partea inferioară a căruia se află stabilizatorul de flux. Raportul volumelor fazelor a fost astfel optimizat, încât să asigure amortizarea turbulenței fluxului și stabilitatea chimică a particulelor acumulate.

Viteza fluxului soluției în jocul interelectrolic variază în limitele a 0,05...0,30 m/s la viteza de rotație a impellerului de 60...70 rot./min. Distanța dintre sistemul electrolic și hotarul interfazic a constituit 2...4 mm.

În mod analogic a fost testată soluția epuizată cupro-amoniacală, formată la decaparea plăcilor imprimare, soluția conținând 150...240 g/L ioni de cupru (II), clorură de amoniu 200 g/L, carbonat de amoniu 20 g/L, soluție de amoniac (25%) 250 g/L, pH 9±1, temperatura 19°C, densitatea soluției 1,15 g/cm<sup>3</sup>.

Rezultatele testărilor sunt prezentate în tabel.

După cum rezultă din tabel, limitele revendicate sunt optime. La mărirea distanței dintre sistemul electrolic și hotarul interfazic peste 3 cm (experiența 11) se reduce randamentul în funcție de curent și se majorează consumul de energie. Reducerea acestei

distanțe sub 1 cm (experiența 12) este irațională, deoarece, cu toate că asigură condiții eficiente ale procesului de electroliză, duce la umectarea indezirabilă a electrozilor cu lichid organic, reducându-le suprafața activă.

În ceea ce privește viteza liniară a fluxului soluției prin jocul interelectrodic, majorarea ei peste 0,30 m/s (experiența 4) și micșorarea sub 0,05 m/s (experiența 3) duce la majorarea consumului de energie și reducerea randamentului metalelor eliminate în funcție de curent.

Analogic influențează modificarea pH-ului soluțiilor tratate (experiențele 7 și 8), concentrației ionilor de metale (experiențele 9 și 10) și densității catodice a curentului (experiențele 5 și 6) asupra procesului de electroliză.

Astfel, rezultatele testărilor confirmă realizarea sarcinii referitoare la sporirea eficienței procesului și reducerea consumului de energie.

Nr. exp.	Condițiile electrolizei								Parametrii eficienței procesului			
	Distanța dintre sistemul electrodic și hotarul interfazic, mm	Viteza liniară a fluxului soluției, m/s	Concentrația inițială a ionilor de metale în soluția de decapare, g/L		pH-ul soluției tratate		Densitatea catodică a curentului la eliminarea metalelor, A/dm <sup>2</sup>		Consumul de energie electrică, kW h/1g de metal		Randamentul metalului în funcție de curent, %	
			Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
1	2,2	0,05	120	195	1,2	9	210	65	1,95	1,7	93	98
2	2,2	0,30	120	195	1,2	9	210	65	2,05	1,75	92	97
3	2,2	0,03	60	150	0,7	8,5	320	90	2,35	1,95	91	97
4	2,2	0,35	180	240	1,2	8,5	100	40	2,50	2,15	89	96
5	2,2	0,17	120	195	1,2	9	80	30	2,10	1,85	90	97
6	2,2	0,17	120	195	0,5	9	340	100	2,15	1,85	89	97
7	2,2	0,17	120	195	2,0	8	210	65	2,36	1,95	88	94
8	2,2	0,17	120	195	1,2	10	210	65	2,28	1,95	90	93
9	2,2	0,30	40	130	1,2	9	320	90	2,40	2,10	87	95
10	2,2	0,05	200	250	1,2	9	320	90	2,30	2,05	93	94
11	3,5	0,17	120	195	1,2	9	100	40	2,50	2,15	85	92
12	1,0	0,17	120	195	1,2	9	320	90	2,00	1,70	90	97
13	3,0	0,17	120	240	0,7	8,5	210	65	2,05	1,75	93	95
14	1,5	0,17	120	195	1,8	9,5	210	65	1,90	1,7	94	96
15	2,2	0,05	120	195	1,2	9	210	65	1,95	1,75	93	97
16	2,2	0,30	120	195	1,2	9	210	65	2,00	1,75	94	96
17	2,2	0,17	60	150	1,2	9	210	65	2,05	1,75	92	97
18	2,2	0,17	180	240	1,2	9	210	65	1,90	1,70	94	98
19	2,2	0,17	120	195	1,2	9	100	40	1,95	1,70	94	98
20	2,2	0,17	120	195	1,2	9	320	90	2,00	1,75	93	97
Conform procedeeului cunoscut												
21	0,5	0	120	-	1,2	-	100	-	2,15	-	90	-