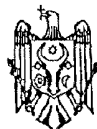




MD 2197 B2 2003.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2197** ⁽¹³⁾ **B2**
(51) **Int. Cl.⁷**: C 25 C 1/12, 5/02, 7/08

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi
revocată în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) **Nr. depozit:** a 2001 0159
(22) **Data depozit:** 2001.03.19

(41) **Data publicării cererii:**
2003.03.31, BOPI nr. 3/2003

(45) **Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:**
2003.06.30, BOPI nr. 6/2003

(71) **Solicitant:** UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) **Inventatori:** COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD

(73) **Titular:** UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) **Procedeu electrochimic de obținere a cuprului fin dispersat și instalație
pentru realizarea lui**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a cuprului fin dispersat și poate fi utilizată în producțiile, în care se obțin deșeuri din soluțiile uzate de la corodarea cuprului, în special la producerea plăcuțelor imprimate.

Esența invenției conform procedurii propusă constă în aceea că se efectuează electroliza soluției de lucru și separarea cuprului în formă de suspensie, iar în calitate de soluție de lucru se utilizează soluția uzată de la corodarea cuprului de pe plăcuțele imprimate cu concentrația ionilor de cupru de 30...120 g/L. Procesul decurge la temperatura de 20...25°C, densitatea curentului la catod fiind de 10...20 A/dm², iar cuprul fin dispersat este îndepărtat de pe suprafața catodului, care preventiv este umezit cu soluția de acid oleic în toluen de 0,5...1%.

Instalația pentru realizarea acestui procedeu conține un corp cu un catod cilindric instalat în el și anozii amplasați concentric, ștuțuri de introducere și

2

de eliminare a soluției de lucru, catodul fiind executat sub formă de tambur gol din oțel inoxidabil și situat în partea superioară a corpului cu posibilitate de rotație astfel încât partea superioară a catodului să fie amplasată în afara volumului de lucru al corpului și înzestrată cu un dispozitiv pentru îndepărtarea cuprului dispersat de pe suprafața catodului. Anozii sunt situați înclinat sub catod în camerele cu membrane schimbătoare de ioni, totodată părțile superioare ale camerelor sunt scoase în afara pereților laterali ai corpului, partea inferioară este executată conică pentru eliminarea sedimentului și include un sistem de recirculare, iar în partea superioară a corpului este situat un indicator de nivel al soluțiilor de lucru și de toluen.

Revendicări: 4

Figuri: 1

MD 2197 B2 2003.06.30

MD 2197 B2 2003.06.30

Descriere:

3

5 Invenția se referă la procedeele de obținere a prafurilor metalice înalt disperse, de exemplu, pentru utilizarea lor în calitate de pigmenți în industria de producere a lacurilor și vopselelor, precum și în alte compoziții – contacte de cupru-grafit, articole de antifricțiune și mai poate fi utilizată în industrie, unde se obțin deșeuri din soluții prelucrate de la corodarea cuprului, în special la producerea plăcuțelor imprimate în industria de construcție a aparatelor.

10 Este cunoscut procedeul de obținere a prafurilor metalice de cupru pe calea electrolizei soluțiilor apoase uzate și separarea lor în formă de suspensie [1]. Acest procedeu se realizează din electrolitul acidului sulfuric, ce conține sulfat de cupru, la temperatura de 60...65°C și densitatea curentului la catod de 1,2...1,5 A/dm². Însă prafurile obținute pe această cale au dimensiuni mari ale granulelor, se oxidează repede la aer și au spectrul de utilizare mai îngust.

15 Cea mai apropiată soluție de cea propusă după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul electrochimic de obținere a prafului de cupru, ce include electroliza soluției de lucru și separarea cuprului în formă de suspensie [2]. Conform acestui procedeu sedimentarea se efectuează din electrolitul ce conține sulfat de cupru și acid sulfuric, la densitatea curentului de 1...2 A/dm² și temperatura de 50...55°C, pe suprafața catodului acoperit cu o peliculă oxidativă cu formarea unei acoperiri spongioase de cupru, care periodic este scos, spălat și stabilizat pentru prevenirea oxidării în soluție de 0,02...0,05% de săpun la 60...70°C și apoi uscat. Însă acest procedeu este neproductiv și nu permite obținerea prafului de cupru fin dispersat, iar transferarea în timpul operației din vasul de lucru în soluția de săpun duce la oxidarea parțială a prafului de cupru, viteza de oxidare crescând odată cu mărirea dispersiei lui.

20 Pentru realizarea acestui procedeu mai aproape de esența tehnică și rezultatul obținut este instalația ce conține un corp și un catod cilindric instalat în el și anezi situați concentric [2]. Catodul cilindric este amplasat vertical în corp, iar anozii nu sunt separați de electrolitul de lucru, ceea ce nu permite utilizarea în calitate de soluție de lucru a altor soluții prelucrate ce conțin cupru în urma poluării cu produsele dezagregării materialului insolubil al anodului. În afară de aceasta, instalația nu permite realizarea procesului de electroliză în regim continuu și nu asigură posibilitatea de a regla mărimea dispersiei prafului și protecția lui de la oxidare.

25 Problema pe care o rezolvă invenția constă în ridicarea productivității procesului de electroliză utilizând soluții tehnologice prelucrate cu conținut de cupru și asigurarea posibilității de obținere a prafului de cupru în forma neoxidată pentru utilizarea lui în calitate de pigment în producerea lacurilor și vopselelor.

30 Problema se soluționează prin aceea că se propune un procedeu electrochimic de obținere a cuprului înalt dispers care include electroliza soluției de lucru și separarea cuprului în formă de suspensie, unde în calitate de soluție de lucru se utilizează soluția uzată de la corodarea cuprului de pe plăcuțele imprimate, suprasaturat cu ioni de cupru până la concentrația 30...120 g/L și procesul de electroliză decurge la temperatura de 20...25°C, densitatea curentului la catod fiind de 10...20 A/dm², iar praful de cupru este îndepărtat de pe suprafața catodului, care preventiv este umezită cu soluția fazei organice. În calitate de soluție de lucru se utilizează soluția amoniacală acidă, folosită la corodarea cuprului, ce conține în g/L:

clorură de cupru	70...120
clorură de amoniu	20...25
acid clorhidric	150...200.

40 În calitate de soluție de lucru poate fi utilizată soluția amoniacală bazică, folosită la corodarea cuprului, ce conține în g/L:

clorură de cupru	70...120
clorură de amoniu	30...40
soluție apoasă de amoniac	introdus în soluție până la pH=9,5...11,0.

In calitate de soluție a fazei organice se folosește soluție de 0,5...1% de acid oleic în toluen cu grosimea stratului de 0,5...1 cm.

45 Procedeul propus se realizează în instalația pentru obținerea cuprului înalt dispers compusă dintr-un corp cu un catod cilindric instalat în el și anezi amplasați concentric, suplimentar instalația mai conține ștuțuri de introducere și de eliminare a soluției de lucru, catodul fiind executat sub formă de tambur gol din oțel inoxidabil și situat în partea superioară a corpului cu posibilitate de rotație astfel încât partea superioară a catodului să fie amplasată în afara volumului de lucru al corpului și înzestrată cu un dispozitiv pentru îndepărtarea cuprului dispersat de pe suprafața catodului, anozii sunt situați înclinat sub catod în camerele cu membrane schimbătoare de ioni, astfel încât părțile superioare ale camerelor sunt scoase în afara pereților laterali ai corpului, partea inferioară a corpului este executată conică pentru eliminarea sedimentului și este înzestrată cu un sistem de recirculare, iar în partea superioară a corpului este situat un indicator de nivel al soluțiilor de lucru și de toluen.

MD 2197 B2 2003.06.30

4

Rezultatul constă în aceea că mărirea productivității procesului de electroliză este asigurată pe baza decurgerii procesului la curentul limită de difuzie la o densitate înaltă a lui, iar eficacitatea procesului se determină prin posibilitatea obținerii cuprului metalic dispers în formă neoxidată pentru utilizarea lui în calitate de pigment în producerea lacurilor și în alte domenii ale tehnicii. Pentru aceasta se utilizează soluțiile tehnologice uzate, ce conțin cupru, de la întreprinderile de producere a plăcuțelor imprimate și a aparatelor tehnice.

Realizarea procedurii permite înlăturarea continuă de pe suprafața electrodului rotitor a cuprului metalic redus electrolitic. Datorită prezenței fazei organice din acid oleic în toluen, ce posedă proprietăți de activitate superficială în toluen, are loc formarea particulelor metalice neadezive de cupru fin dispersat, astfel dimensiunile particulelor de cupru prezintă 500...100 Å. O atare dispersie a particulelor de cupru, ce posedă o structură cristalină ramificată sub formă de dendrite, condiționează activitatea lor chimică, manifestându-se prin posibilitatea oxidării rapide la aer. Totuși, datorită eliminării lor în formă de suspensie în componența fazei organice, se asigură rezistența lor la oxidare și păstrarea culorii metalice de roșu-cafeniu caracteristică pentru cupru.

Componentele alese ale soluțiilor tehnologice uzate la corodarea cuprului sunt răspândite mai mult în producerea plăcuțelor imprimate, ce duc la micșorarea cheltuielilor pe contul reutilizării lor. Cu toate acestea, procedeul poate fi realizat cu utilizarea altor electroliți cunoscuți ce conțin cupru.

Formarea structurii disperse a cuprului decurge la efectuarea procesului de electroprecipitare la curentul limită de difuzie la valoarea potențialului de 0,6...0,9 V. Variația potențialului în regiunea electrică pozitivă în funcție de limita indicată duc la micșorarea dispersiei particulelor sedimentului și inițierea formării continue a precipitatelor de cupru în formă de acoperire.

Realizarea procesului de electroliză cu separarea spațiului anodic cu ajutorul membranelor schimbătoare de ioni preîntâmpină descompunerea chimică a anozilor de cupru, utilizați de obicei în acest scop, și înlocuirea lor cu electrozi insolubili inerti, de exemplu din grafit. Totodată aceasta preîntâmpină impurificarea soluției de lucru cu produsele dizolvării anodice.

Circuitul soluției asigură posibilitatea menținerii unei concentrații înalte la electroliză a cuprului în soluția de lucru.

Cuprul obținut posedă proprietăți înalte de reducător datorită particulelor fin dispersate. Astfel, activitatea chimică a cuprului este atât de mare, încât în procesul de uscare sub acțiunea oxigenului din aer poate rapid să se oxideze formând oxidul de cupru de culoare neagră. De aceea, pentru preîntâmpinarea oxidării, după obținere cuprul se păstrează până la utilizare în formă de suspensie foarte concentrată sub un strat subțire de lichid organic, de exemplu toluen. Aceasta asigură stabilitate culorii metalice a cuprului și o păstrare mai îndelungată. În caz de utilizare a cuprului fin dispersat, obținut prin procedeul dat, în calitate de pigment în industria lacurilor, el nu necesită a fi spălat de soluția fazei organice, deoarece componenții ei intră în compoziția lacurilor.

Dispersia fină a prafului de cupru, obținut prin procedeul dat, asigură o omogenitate înaltă în componența lacurilor și de asemenea o stabilitate înaltă datorită stării coloidale a pigmentului metalic introdus. Lacurile obținute cu adăugarea în calitate de pigment a cuprului fin dispersat obținut astfel au culoarea cafenie și permit după depunerea unui strat subțire pe confecții, uscare și după o frecare mecanică ușoară să posedă un model decorativ frumos, imitând confecțiile de cupru.

În figură este reprezentată instalația propusă pentru obținerea cuprului fin dispersat.

Instalația conține corpul 1 cu fund conic, ștuțul 2 pentru introducerea sau eliminarea soluției tehnologice de electrolit cu conținut de cupru, în care este situat ștuțul 3, pompa pentru circuit 4 cu sistemul de conducte, indicatorul de nivel 5, în corpul 1 sunt amplasate camerele anodice înclinate 6, în care sunt instalați anozii de grafit 7, partea superioară a cărora este în afara limitelor corpului 1 cu baza sub formă de pâlnie 8, iar pe partea interioară a părților lor este fixată membrana schimbătoare de ioni pentru separare 9, între camerele anodice înclinate 6 este instalat un tambur 10, cufundat în electrolitul 11, iar din partea exterioară este situat un electromotor 12 pentru rotirea tamburului 10 și a instalației cu perii 13 cu sistemul de îndepărtare 14 și recoltarea în buncărul 15 a cuprului dispersat și de asemenea contactul lunecos 16, deasupra nivelului de electrolit 11 și mai sus de camerele anodice 6 este turnată soluția 17 a fazei a doua, ce constă din substanțe organice care sunt imiscibile în soluțiile apoase.

Instalația funcționează în felul următor.

Soluția tehnologică folosită la corodare cu conținut de cupru, adică electrolitul 11, trece prin ștuțurile 2 și 3 și cu pompa 4 se introduce în corpul 1 al instalației, după care se adaugă soluția fazei a doua 17. În camerele anodice 6 se introduc anozii de grafit 7 și prin pâlnia 8, situată din partea exterioară a corpului 1, se toarnă anolitul ce reprezintă o soluție a sărurilor inerte (sulfat de amoniu și/sau de natriu). Deoarece soluția fazei a doua se găsește deasupra nivelului soluției apoase și părții interioare a camerelor anodice, nu are loc contactul membranelor schimbătoare de ioni 9 și anozilor 7 cu substanțele organice și astfel sunt asigurate condițiile pentru funcționarea lor.

Amplasarea înclinate a camerelor anodice 6 în corpul 1 asigură separarea optimă a liniilor de putere în baie la procesul de electroliză. Prezența fundului conic în corpul 1 asigură colectarea și separarea periodică prin

MD 2197 B2 2003.06.30

5

ștuțul 2 a sedimentului, care poate să se adune la exploatarea instalației. Conectarea sursei de curent continuu la tamburul 10 cu ajutorul contactului lunecos 16, conectat la faza negativă și la anozii de grafit, conectați la faza pozitivă, poate fi deblocată pornind electromotorul 12 și poate fi efectuată concomitent. Astfel încep să decurgă procesele electrolitice cu formarea sedimentului de cupru cristalin, cu formă de dendrite, fin dispersat, pe suprafața tamburului rotitor 10.

Electrolitul 11 poate fi recirculat în baie cu ajutorul sistemului de conducte al pompei 4. Instalația poate, de asemenea, să fie conectată la liniile tehnologice de corodare a plăcuțelor imprimate pentru regenerarea continuă a soluțiilor de corodare pe calea extragerii din ele a surplusului de cupru și reducerea proprietăților de corodare.

10 Anolitul în soluție este separat de soluția de lucru cu ajutorul membranei schimbătoare de ioni 9, ce mărește rezistența anozilor 7 și preîntâmpină impurificarea electrolitului 11 cu produsele dizolvării anozilor de grafit. În calitate de membrane schimbătoare de ioni pot fi utilizate membranele de marca MA-41L pe bază de lavsan.

15 Tamburul este confecționat din oțel inoxidabil, în legătură cu aceasta precipitatul este puțin adeziv de suprafața de bază a catodului. Pe contul umezirii acestei suprafețe cu soluția fazei a doua la rotirea tamburului are loc creșterea cristalelor de cupru în formă de dendrite, iar adeziunea se micșorează și mai mult, ceea ce permite îndepărtarea simplă a cuprului fin dispersat cu ajutorul instalației cu perii 13 și sistemul de înlăturare 14 se adună în buncărul 15.

20 Gradul de dispersie a particulelor se reglează ușor atât cu ajutorul densității curentului dat la electrozi, cât și stabilind viteza optimă de rotire a tamburului pentru înlăturarea cuprului redus electrochimic. Procesul de electroliză se realizează la curentul de limită după reducerea metalului, ceea ce asigură o viteză înaltă de formare și creștere a cristalelor de cupru, având structură caracteristică dendritelor. Aceasta permite de a obține particule de carbon cu dispersia de 0,05...0,50 μm. Particulele de cupru se acoperă cu un strat subțire de substanțe organice care inhibează procesul de oxidare înainte de utilizare, în particular, în calitate de pigmenți la producerea lacurilor, iar dispersia fină a particulelor de cupru asigură obținerea unei suspensii rezistente.

25 *Exemplu de realizare a invenției.* Pentru obținerea cuprului fin dispersat se supune electrolizei soluția folosită la corodarea plăcuțelor imprimate, cu conținut, în g/L:

	Soluție acidă	Soluție bazică
clorură de cupru	70...120	70...120
clorură de amoniu	30...40	20...25
amoniac de 15%	introdus în soluție până la pH=9,5...11	
acid clorhidric	120...150	-

30 Electroliza are loc cu utilizarea electrozilor de grafit insolubili, separați de soluția de lucru cu ajutorul membranelor schimbătoare de ioni de tipul MV-41L (pe bază de lavsan). În calitate de catod se utilizează tamburul rotitor, 3/4 ale căruia sunt introduse în soluția apoasă de electrolit și în soluția fazei a doua deasupra soluției apoase de electrolit, cu grosimea de 1...2 cm. Procesul decurge la densitatea catodică a curentului 10...20 A/dm² și temperatura de 20...25°C.

Cuprul, sedimentat pe tamburul rotitor în electrolizor în formă de praf metalic fin dispersat, se separă cu mecanismul de înlăturare din partea de sus a tamburului în buncărul special.

35 Productivitatea procedurii se aprecia după cantitatea de cupru obținut, iar eficacitatea procedurii – după gradul de dispersare a lui. Stabilitatea prafului de cupru sedimentat la oxidare se aprecia cu ajutorul microscopului la valorile 25^x după gradul de variație a culorii de la roșu-cafeniu, caracteristic pentru cuprul metalic, la negru, caracteristic pentru oxidul de cupru.

Rezultatele cercetărilor sunt introduce în tabel.

40 După cum reiese din datele obținute, procedeul propus pentru obținerea cuprului metalic fin dispersat asigură mărirea productivității procesului de electroliză de 7...9 ori și posibilitatea obținerii prafului metalic cu 1...2 grade mai sus de dispersia în forma neoxidată pentru utilizarea în calitate de pigmenți în industria de producere a lacurilor și în alte domenii ale tehnicii. Pentru aceasta se utilizează soluțiile tehnologice folosite cu conținut de cupru din industria de construcție a aparatelor și a plăcuțelor imprimate.

6

5

10

15

20

clorură de cupru	70...120
clorură de amoniu	20...25
acid clorhidric	150...200.

MD 2197 B2 2003.06.30

7

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție de lucru utilizează soluția amoniacală bazică, folosită la corodarea cuprului, ce conține, în g/L:

	clorură de cupru	70...120
5	clorură de amoniu	30...40
	soluție apoasă de amoniac până la pH=9,5...11,0.	

4. Instalație pentru realizarea procedeului definit în revendicarea 1, care conține un corp cu un catod cilindric instalat în el și anozii amplasați concentric, ștuțuri de introducere și de eliminare a soluției de lucru, catodul este executat sub formă de tambur gol din oțel inoxidabil și situat în partea superioară a corpului cu posibilitate de rotație astfel încât partea superioară a catodului să fie amplasată în afara volumului de lucru al corpului și înzestrată cu un dispozitiv pentru îndepărtarea cuprului dispersat de pe suprafața catodului, anozii sunt situați înclinat sub catod în camerele cu membrane schimbătoare de ioni, totodată părțile superioare ale camerelor sunt scoase în afara pereților laterali ai corpului; partea inferioară este executată conică pentru eliminarea sedimentului și este unită la un sistem de recirculare, iar în partea superioară a corpului este situat un indicator de nivel al soluțiilor de lucru și de acid oleic în toluen.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Витязь П.А., Капцевич В.М., Косторнов А.Г. и др. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов, Москва, Металлургия, 1993, с. 17-18
2. Практикум по прикладной электрохимии. Под ред. В.Н. Варыпаева, Ленинград, Химия, 1990, с. 132-140

**Șef-adjunct
Direcție Inventii:**

JOVMIR Tudor

Examinator:

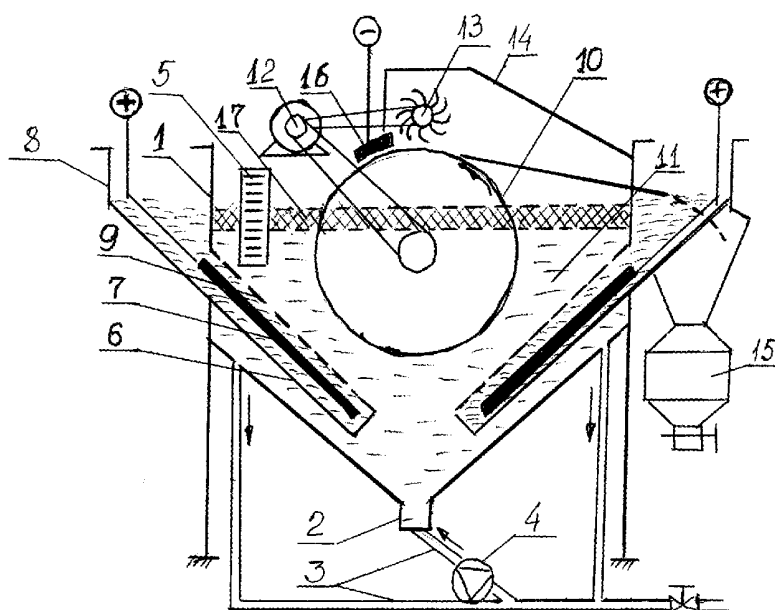
EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

MD 2197 B2 2003.06.30

8



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2001 0159		
(22) Data depozit: 2001.03.19		
(51) ⁷ : C 25 C 1/12, 5/02, 7/08 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu electrochimic de obtinere a cuprului fin dispersat si instalatie pentru realizarea lui (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : a) limba română: Procedeu electrochimic de obtinere a cuprului fin dispersat si instalatie pentru realizarea lui b) limba engleză: Electrochemical process for obtaining of highly dispersed copper and installation for realization thereof		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)		
Int. Cl. ⁷ C 25 C 1/12, 5/02, 7/08 1. baza de date națională 1993-2001 2. colecția de revistă EA 1994-2001 3. colecția de certificate de autor 1973-1991		
II. Literatura tehnico-stiințifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
1. Витязь П.А., Капцевич В.М., Косторнов А.Г. и др. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов, Москва, Металлургия, 1993, с. 17-18 2. Практикум по прикладной электрохимии. Под ред. В.Н. Варыпаева, Ленинград, Химия, 1990, с. 132-140		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
1. Baze de date internaționale: BD FIBS(RU) Oficiul European de Brevete (ep.espacenet.com) SUA (www.uspto.gov) Romania (www.osim.ro) 2. CD-rom (Rusia, SUA)		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		
☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		
* categoriile speciale ale documentelor consultate:	P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate	
A - document care definește stadiul anterior general	T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data	X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur	
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente	
Data finalizării documentării	2003.04.15	
Examinatorul	EGOROVA Tamara	