

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 02 79
(21) PV 1259-79
(89) 148160, DD
(32)(31)(33) 20 03 78 (WP C 25 F/204271) DD

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 01 08 84

(11) **226 201
B1**

(51) Int. Cl.³
C 25 F 7/02

(75)
Autor vynálezu

RUPPRICH SIEGFRIED dipl. ing., PFAFFENDORF (DD)

(54)

Způsob čištění neutrálních nebo zásaditých roztoků elektrolytů

Vynález se týká způsobu čištění neutrálních nebo zásaditých roztoků elektrolytů a jejich odpadu obsahujících ionty těžkých kovů a zejména sloučeniny šestimocného chromu, které vznikají při elektrochemickém obrábění kovů, přičemž se jako redukční činidlo používají sloučeniny dvojmocného železa. Podle vynálezu je možno provádět dosud známe nákladné způsoby provádění čištění značně ekonomičtěji. Dosahuje se toho přípravou a reakcí redukčního činidla bezprostředně v pracovním prostoru zařízení pro elektrochemické obrábění kovů, ve kterém se běžně umísťuje obráběný výrobek. Způsob je proveditelný ve všech zařízeních určených pro elektrochemické obrábění kovů nezávisle na jejich konstrukčním řešení.

-1-

У А ОБЈЕВУ

204 271

0 3 4 5 3 8

CAS.

DOŠLO

СГ

ОСОВ./ПОСТА

6. VII

8

Метод очистки растворов электролитов, содержащих ионы тяжелых металлов

Область использования

Изобретение относится к методу очистки нейтральных или основных растворов электролитов и их отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и, в частности, соединения хрома (VI), которые образуются при электрохимической обработке металлов, причем в качестве восстановителя используются соединения железа (II).

Характеристика известных технических решений

Известно много методов и устройств для обработки сточных вод, осадков и растворов электролитов, содержащих ионы тяжелых металлов. Так, например, в соответствии с методом согласно Выкладному описанию к доэкспертизной заявке DE-OS 26 22 928 соединения хрома (VI) в электролитическом процессе преобразуются в соединения хрома (III) способом, с помощью которого к электролитическому раствору нитрата натрия или хлорида натрия добавляется нитрат железа (II) или хлорид железа (II), и именно в таком количестве, которое является большим, чем стехиометрическое количество, отнесенное к соединениям хрома (VI) электролитического раствора. Значение pH в смеси устанавливается с помощью водного раствора гидроокиси натрия на 8-8,5, а выпавший осадок, в котором содержатся соединения хрома (III), отделяется. Азотная кислота подается с помощью насоса в колонный реактор, регулируется посредством дозирующего устройства и подвергается реакции с металлической сеткой и стальной стружкой. После нейтрализации гидроокисью натрия и под контролем значений pH выпадает гидроокись железа (II) в качестве восстановителя. С помощью миксера она смешивается с раствором электролита, который содержит хром. При этом соединение железа окисляется, а соединение хрома (VI) восстанавливается до соединения хро-

- 2 -

ма (III) и, таким образом, выпадает осадок нетоксичной гидроокиси хрома (III).

В соответствии с другим известным методом согласно Выкладному описанию к доэкспертной заявке DE-OS 25 48 031, при котором соединения хрома (VI) также подвергаются электролизу с использованием в качестве анода железа, как железный анод используется электрод из нерастворяющегося материала и находящегося с ним в электрическом контакте тела, которое состоит из железных кусков, имеющих большую поверхность. Хлопьевидную массу, содержащую загрязнения, подвергают окислительной обработке для того, чтобы получить в хлопьевидной массе магнитное соединение железа. Окислительная обработка производится посредством вдувания воздуха в сосуд с электролитом. Приспособление для проведения этого метода состоит, в частности, из сложного электрического элемента. В центре корпуса элемента находится анод, имеющий форму стержня. Пространство вокруг стержня-анода заполнено железными опилками. Оно огорожено перфорированной стенкой. Катоод, который выполнен в виде полого цилиндра, расположен на радиальном расстоянии.

В качестве особого недостатка методов, описанных выше, наряду с имеющимися электрохимическими установками для обработки металлов следует рассматривать необходимость в дополнительной и очень сложной аппаратуре, с соответствующей потребностью в площади. Значительным является и расход таких добавочных материалов, как проволочная сетка и куски железа. В результате использования для проведения очистки химикатов в концентрированной форме возникает необходимость в дорогостоящих защитно-технических мерах.

Кроме этого, в соответствии с другим методом согласно Выкладному описанию к доэкспертной заявке DE-PS 24 065 74 удаление электрохимическим путем из ионизированной среды загрязняющих ионов, который может быть токсичным образовывать нерастворимое соединение с железом или же нерастворимый комплекс, решено благодаря тому, что между анодом, поверхность которого (или же ее часть) состоит из железа, желез-

ных сплавов или нерастворимых соединений железа, и катодом пропускают электрический ток, проходящий через ионизирующую среду, содержащую токсический ион, и таким образом получается нерастворимое соединение железа или же нерастворимый комплекс с загрязняющим ионом, причем это нерастворимое вещество удаляют из ионизирующей среды. Плотность тока применяемого постоянного тока составляет примерно $0,005-54 \text{ А/дм}^2$. Для очистки раствора электролита в установке по электрохимической обработке металла в 10 000, а это означает, что величина рабочих поверхностей при вертикальном процессе относится к величине поверхности очистки как $I : \text{от } 5000 \text{ до } 10000$. Вследствие этого данный метод неприемлем для установок с высокой производительностью металла, так что большие количества электролита с высокой концентрацией ионов тяжелых металлов не могут быть очищены за необходимое время при допустимых затратах на рабочую поверхность. Несмотря на то, что по состоянию техники электрохимическое восстановление с использованием железных анодов известно в течение многих лет, проблема очистки установок большой мощности с экономической точки зрения еще не решена.

Целью изобретения является создание метода, который по уровню техники является значительно более экономичным в вышеназванной области применения.

Изложение сущности изобретения

Задача изобретения - предложить, в частности, метод, который значительно сократит расходы на дополнительную аппаратуру, значительно уменьшит потребность во вспомогательных материалах и ускорит процесс реакции. Кроме того, необходимо сократить затраты на защитно-технические меры.

Решение задачи в соответствии с изобретением отличается тем, что выработка восстановителя для восстановления ионов тяжелых металлов и сама реакция происходит непосредственно в рабочей камере установки для проведения электро-

химической обработки металлов, в которой обычно располагается обрабатываемое изделие. В качестве восстановителя используются гидроксид железа (II), $Fe(OH)_2$ и трех-четырёхокись железа, Fe_3O_4 , которые получаются в результате электрохимического погружения нелегированной стали в электролиты хлоридов или нитратов щелочных металлов или же их смеси. Для увеличения выхода гидроксиды железа (II) путем уменьшения влияния, которое оказывает кислород воздуха, к электролитам добавляют защитный газ, предпочтительно двуокись углерода - CO_2 , азот - N_2 или же аргон - Ar . В качестве анода из нелегированной стали используется тело, имеющее любую форму, предпочтительно такую же, какую имеет обрабатываемое изделие. При наличии единственной установки для электрохимической обработки металлов выработка восстановителя производится в перерывах между процессами производства. Если же одновременно в работе находятся несколько установок по электрохимической обработке металлов, то одна установка для обработки металлов непрерывно или периодически производит восстановитель. Для проведения очистки растворов электролитов и их отходов в рамках всего комплекса установок можно, по желанию, подключать электролитические системы других установок по обработке металлов.

Использование методов в соответствии с изобретением дает следующие преимущества:

Чтобы иметь возможность работать в нейтральном или основном диапазонах, нет необходимости в увеличении поверхности анода при использовании установки для электрохимической обработки металлов. Таким образом, отпадает использование диафрагмы и применение обособленных электролитических элементов, которые при необходимом соотношении эффективной поверхности железа и объема элементов от I до I,5 cm^2/ml требуют большого объема и труднореализуемого времени циркуляции для обработки растворов электролитов, образующихся при электрохимической обработке металлов. Благодаря реакции,

которая происходит в узком, составляющем лишь немногие десятые доли миллиметра рабочем зазоре установки по электрохимической обработке металлов, оказывается возможным работать с высокой плотностью тока, в результате чего для проведения очистки раствора электролита не требуется много времени. Моментальная реакция образовавшегося в рабочем зазоре восстановителя с ионами тяжелых металлов, начинающаяся именно в месте их возникновения, делает излишним большой избыток восстановителя вследствие ограниченного старения гидроокиси и окисления кислородом воздуха. Результатом непосредственного образования восстановителя в рабочем зазоре рабочей камеры установки для электрохимической обработки металлов является также неизбежное интенсивное перемешивание отходов, содержащих шлак, с восстановителем. Кроме этого, с помощью регуляторов температуры, входящих в стандартное оборудование большинства установок по обработке металлов, можно устанавливать относительно высокие температуры электролита. Все это благоприятствует образованию хорошо осаждающегося шлама и быстрому, полному протеканию реакции. В противоположность тому, что при применении химических методов восстановления необходимы дорогие химикаты, предлагаемый метод обладает еще и тем преимуществом, что в качестве материала для анодов возможно использование дешевых, нелегированных сортов стали, а также сортов, которые имеют низкую степень чистоты. И, наконец, еще одно преимущество заключается в том, что свежевыделенный восстановитель, гидроокись железа (II), к моменту своей наибольшей реакционной способности вступает полностью в действие под влиянием защитного газа. Дело в том, что в предлагаемом методе свежевыделенный восстановитель защищен от контакта с кислородом воздуха. В противоположность этому в известных методах электрохимической обработки металлов к электролитам добавлялись газы, например, инертные газы или кислород, задачей которых являлось предотвращение кавитации, улучшение обрабатываемой поверхности и улучшение возможности копирования также сложных форм. Таким обра-

зом, создание физического эффекта выдвигалось на передний план.

Названные преимущества метода, соответствующего изобретению, поясняются на нижеследующих примерах и объясняются на основе рисунков. Они изображают:

Рис. 1: процесс обработки изделия без выработки восстановителя

Рис. 2: процесс при выработке восстановителя

Рис. 3: комплексную установку

Пример I

После электрохимической обработки лопастей турбины из сплава, содержание хрома в котором было равно 15 % и содержание никеля - 36 %, концентрация ионов хрома (VI) в электролите для проведения обработки, содержание хлористого натрия в котором равнялось 10 %, повысилась до 149,4 мг/л. 400 литров этого электролита при условии использования той же системы, которая служила для обработки лопастей турбины, были подвергнуты очистительной обработке в рабочей камере этой же установки. В качестве материала анода для производства восстановителя - гидроокиси железа (II) - использовалась нелегированная сталь. В качестве погружаемого электрода применялся круглый катод, поверхность которого была равна 37,4 см². Плотность тока составляла 32 А/см², температура электролита достигала 313 °К. Давление электролита было установлено на значение 10 бар. Подвод двуокиси углерода в качестве защитного газа осуществлялся непосредственно перед вступлением электролита в рабочий зазор под давлением в 11 бар. После расходования 0,25 кг железа и превращения его в гидроокись железа (II) в указанной атмосфере из защитного газа содержание ионов хрома (VI) снизилось до 25,3 мг/л. После того, как было израсходовано 0,5 кг

железа, в фильтрате электролита ионов хрома (VI) обнаружить больше не удалось - ни посредством потенциометрического титрования с помощью 0,01 н. раствора сульфата железа (II), ни качественно - при помощи дифенилкарбазида. Для полной очистки электролита в количестве 400 литров при названных выше условиях понадобилось 16 минут. Данный опыт не отражает оптимальных условий.

Пример 2

При таких же исходных условиях, как и в примере I, эксперимент по проведению очистки показал более низкий коэффициент полезного действия, более продолжительный период обработки и неполный результат очистки при отказе от использования атмосферы из защитного газа - двуокиси углерода. Однако для целого ряда случаев применения достигнутые результаты можно рассматривать как удовлетворительные. Сравнение, представленное в виде таблицы, показывает эффективность метода в соответствии с изобретением и позволяет делать выводы в отношении целесообразности применения добавочной атмосферы из защитного газа для отдельных случаев использования.

Время мин.	Расход железа кг	Пример I		Пример 2	
		Концентрация Cr ⁶⁺ мг/л	Концентрация Cr ⁶⁺ мг/л	Концентрация Cr ⁶⁺ мг/л	Концентрация Cr ⁶⁺ мг/л
-	0	149,4	149,4		
8	0,25	25,3	36,0		
16	0,5	-	1,2		
24	0,75	-	0,98		
32	1,0	-	0,90		
40	1,25	-	0,68		
48	1,5	-	0,15		
56	1,75	-	0,12		
64	2,0	-	0,08		

В соответствии с рис. 1 в рабочую камеру I установки для электрохимической обработки металлов, которая не изображена более подробно, вдаются подвижные, расположенные по обе стороны от изделия, нерастворяющиеся катоды 2; 2', выполненные в виде штампов. Анод 3, образующий изделие, имеет, например, форму турбинной лопасти и изготовлен из материала с высоким содержанием хрома. Протекающий через рабочий зазор 4; 4' электролит обогащается во время процесса обработки ионами хрома (VI).

В соответствии с изобретением процесс очистки также проводится в рабочей камере I. Согласно рис. 2 используются те же самые нерастворяющиеся катоды 2 и 2', что и при обработке изделия; только обрабатываемый анод 3 заменяется на анод 3', изготовленный из нелегированной стали и имеющий призматический профиль. Анод 3' может иметь и другое сечение, например, как у турбинной лопасти, вчерновую откованный из нелегированной стали. К подводимому в рабочие зазоры 4 и 4' электролиту, обогащенному соединениями хрома (VI), добавляется защитный газ.

Вследствие того, что выработка восстановителя и реакция происходят в рабочих зазорах 4 и 4' рабочей камеры I, очистка электролита происходит уже в тот момент, когда он покидает рабочие зазоры 4 и 4'. В зависимости от содержания ионов хрома (VI) и количества выработанного восстановителя требуемая степень очистки достигается в результате нескольких повторных циркуляций электролита. Если в эксплуатации имеется только одна установка для обработки металла, то процесс очистки необходимо производить во время перерывов между процессами обработки изделий. Если же одновременно работает несколько установок по электрохимической обработке металлов - 5, 5' и 5'', то, например, в установке 5'' по обработке металла непрерывно или периодически можно производить восстановитель и подавать его в электролитический резервуар 7 установок 5 и 5' по обработке металлов.

+/ электролитические системы 6 и

- 9 -

ČAS. A OBJEVU

ČAS.

OSOB./POŠTA

EF

VYŘIZ

20. 4. 81

DOŠLO

034538

Či.

Формулы изобретения

1. Метод очистки нейтральных или основных растворов электролитов и их отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и, в частности, соединения хрома (VI), которые образуются при электрохимической обработке металлов, причем в качестве восстановителя используются соединения железа (II), отличающийся тем, что выработка восстановителя и реакция производятся непосредственно в рабочей камере установки для проведения электрохимической обработки металлов, в которой обычно располагается обрабатываемое изделие.
2. Метод в соответствии с пунктом 1, отличающийся тем, что в качестве восстановителя используются гидроокись железа (II) и дву-трех-окись железа, которые получают посредством электрохимического погружения ^{нелегированной} нелегированной стали в электролиты хлоридов или нитратов щелочных металлов или же их смеси.
3. Метод в соответствии с пунктами 1 и 2, отличающийся тем, что для увеличения выхода гидроокиси железа (II) и для уменьшения влияния кислорода воздуха к электролитам добавляют защитный газ, предпочтительно - двуокись углерода, азот или же аргон.
4. Метод в соответствии с пунктами 1 - 3, отличающийся тем, что анод из нелегированной стали и нерастворяющийся катод для образования рабочего зазора, через который протекает электролит, имеют любую форму, предпочтительно - форму соответствующей обрабатываемой детали.
5. Метод в соответствии с пунктами 1- 4, отличающийся тем, что при одновременной работе нескольких установок по проведению электрохимической обработки металлов одна ме-

таллообрабатывающая установка комплексной установки непрерывно или периодически производит восстановитель, в то время, как для проведения очистки растворов электролитов и их отходов в рамках всего комплекса установок, электролитические системы других установок по обработке металлов, могут быть подключены в любом сочетании.

PRO VYNÁLEZY A OBJEVY			16. VII. 81	DOŠLO	0 3 4 5 3 8	Čj
ČAS:						
OSOBNOSTI						
JTVAR	REF	VYŘIZ				

- 11 -

Аннотация

Метод очистки растворов электролитов, содержащих ионы тяжелых металлов

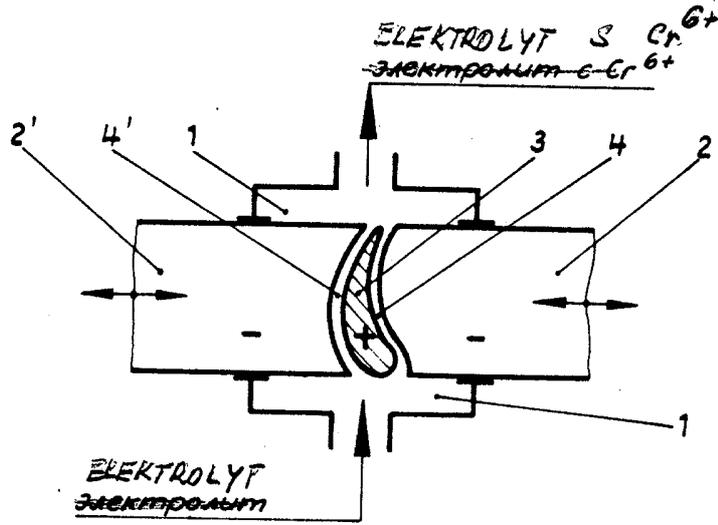
Изобретение относится к методу очистки нейтральных или основных растворов электролитов и их отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и, в частности, соединения хрома (VI), которые образуются при электрохимической обработке металлов, причем в качестве восстановителя используются соединения железа (II). Благодаря изобретению, чрезвычайно дорогостоящие методы проведения очистки, существовавшие до сих пор, можно проводить значительно экономичнее. Достигается это путем выработки и реакции восстановителя непосредственно в рабочей камере установки для электрохимической обработки металлов, в которой обычно располагается обрабатываемое изделие. Метод осуществим во всех установках, предназначенных для электрохимической обработки металлов, независимо от их конструктивного решения.

- Фиг. 2 -

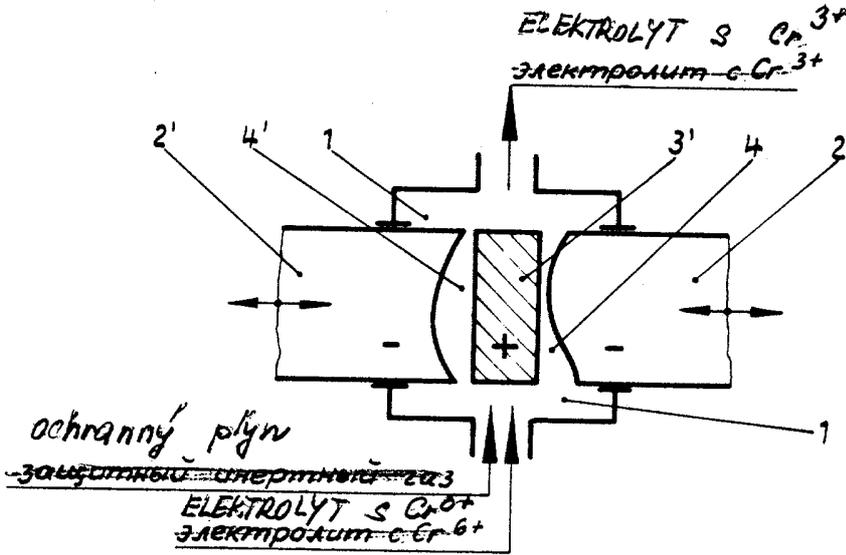
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění zásaditých nebo neutrálních roztoků elektrolytů a jejich odpadních produktů obsahujících ionty těžkých kovů a zejména sloučeniny šestimocného chromu, které vznikají při elektrochemickém obrábění kovů, přičemž se jako redukční činidla používají sloučeniny dvojmocného železa, vyznačující se tím, že se příprava redukčního činidla a reakce provádějí bezprostředně v pracovním prostoru zařízení pro provádění elektrochemického obrábění kovů, ve kterém je obvykle umístěn opracováváný výrobek.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako redukční činidlo použije hydroxid železnatý a kysličník železnato-železitý, které se získají elektrochemicky ponořením nelegované oceli do elektrolytů chloridů nebo dusičnanů alkalických kovů nebo jejich směsí.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se pro zvýšení výtěžku hydroxidu železnatého a pro snížení vlivu vzdušného kyslíku přidává k elektrolytům ochranný plyn, zejména kysličník uhličitý, dusík nebo argon.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že anoda z nelegované oceli a nerozpustná katoda vytvářející pracovní štěrbinu, kterou protéká elektrolyt, mají libovolný tvar, zejména tvar odpovídající opracovávanému výrobku.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že při současném provozu několika zařízení elektrochemického obrábění kovů jedno z těchto zařízení nepřetržitě nebo periodicky vyrábí redukční činidlo, takže pro provádění čištění roztoků elektrolytů a jejich odpadních produktů v rámci celého komplexu zařízení mohou být elektrolytické systémy jiných zařízení pro obrábění kovů libovolně spojeny.

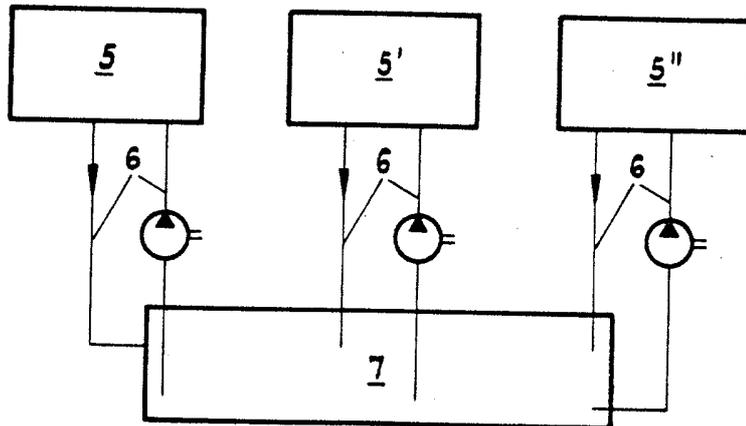
Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD



~~obr. 1~~
obr. 1



obr. 2
~~obr. 2~~
obr. 2



obr. 3
~~obr. 3~~

Alz