



(51) МПК

C25C 5/02 (2006.01)*C25C 7/00* (2006.01)*C25B 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003110981/15, 17.04.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.04.2003(30) Конвенционный приоритет:
17.04.2002 DE 10216944.6

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2004

(45) Опубликовано: 27.07.2008 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1497285 A1, 30.07.1989. SU 1416446
A1, 15.08.1988. SU 834266 A, 30.05.1981. SU
1726545 A1, 15.04.1992. US 4234333 A,
18.11.1980.

Адрес для переписки:

103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

ОЛЬБРИХ Армин (DE),
МЕЕЗЕ-МАРКТШЕФФЕЛЬ Юлиана (DE),
ГИЛЛЕ Герхард (DE),
ШТОЛЛЕР Виктор (DE),
МАТИ Вольфганг (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Х.К. Штарк ГмБХ (DE)

(54) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА И СПОСОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРОШКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области электрохимического разложения твердых веществ. Описана электролитическая ячейка, состоящая из электрически изолированного корпуса и из двух установленных в корпусе электродов, пропускающих жидкость, причем, как минимум, один электрод состоит из опорной плиты с отверстиями, из электродной пластины, в которой выполнены перфорации, и из фильтровальной ткани, закрепленной между опорной плитой с отверстиями и электродной пластиной, катод отделен от внутренней части ячейки прокладкой из

непроводящего материала, пропускающей жидкость, причем с катодной стороны находится распределительная камера для электролита, а с анодной стороны находится собирающая камера для электролита, и из рециркуляционного трубопровода между собирающей камерой и распределительной камерой, установленного вне ячейки, и из устройства для подачи электролита обратно от собирающей камеры к распределительной камере. Эта электролитическая ячейка может быть использована для электрохимического разложения порошков. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C25C 5/02 (2006.01)**C25C 7/00** (2006.01)**C25B 1/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003110981/15, 17.04.2003**(24) Effective date for property rights: **17.04.2003**(30) Priority:
17.04.2002 DE 10216944.6(43) Application published: **20.10.2004**(45) Date of publication: **27.07.2008 Bull. 21**

Mail address:

**103064, Moskva, ul. Kazakova,16, NIIR
Kantsel'arija "Patentnye poverennye Kvashnin,
Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**OL'BRIKh Armin (DE),
MEEZE-MARKTShEFFEL' Juliana (DE),
GILLE Gerkhard (DE),
ShTOLLER Viktor (DE),
MATI Vol'fgang (DE)**

(73) Proprietor(s):

Kh.K. Shtark GmbKh (DE)

(54) ELECTROLYTIC CELL AND ELECTROCHEMICAL METHOD OF DECOMPOSING POWDERS

(57) Abstract:

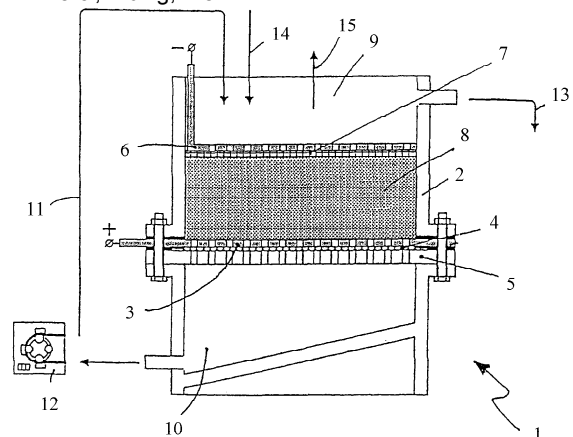
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to electrochemical decomposition of solid substances. Description is given of an electrolyte cell, consisting of an electrically insulated case and two permeable electrodes fitted inside the case. At least one electrode consists of a support plate with openings, perforated electrode plates, and a filtering cloth, put between the support plate with openings and the electrode plate. The cathode is separated from the inside part of the cell by a filler sheet made from permeable non-conducting material. On the cathode side there is a distribution chamber for the electrolyte, and on the anode side there is a collecting chamber for the electrolyte. The cell also consists of a recirculation duct between the collection chamber and the distribution chamber, fitted outside the cell, a device for returning the electrolyte from

the collection chamber to the distribution chamber. This electrolyte cell can be used for decomposing powders.

EFFECT: longer life span of electrodes with low consumption of material during production.

15 cl, 1 dwg, 1 ex



Данное изобретение относится к области электрохимического разложения твердых веществ, в особенности к электролитическим ячейкам и к способу электрохимического разложения порошков, в особенности порошкообразных тугоплавких сплавов, таких как рений-вольфрамовые сплавы, рений-молибденовые сплавы, рений-молибден-

5 вольфрамовые сплавы, суперсплавы и системы сплавов, содержащие благородные металлы, особенно для извлечения содержащихся в них ценных веществ, таких как рений, тантал, гафний и платина. Такого рода предшествующие материалы для извлечения ценных веществ образуются при переработке соответствующих сплавов, а также при измельчении лома износившихся деталей машин, изготовленных из такого рода сплавов.

10 Для извлечения ценных металлов из такого лома металлов из сплавов были развиты несколько окислительных металлургических и гидрометаллургических способов, которые в своей преобладающей части связаны с высоким расходом энергии (например, коррозия при высоких температурах) и/или требуют использования реактивов, вредных для окружающей среды.

15 Хороший обзор различных возможностей такой переработки предложен в публикациях Kenworthy и др., "Experimental Extraction of Strategic Components...", Report of Investigations 57896, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1976 и K.Vadasdi, "Effluent Free Manufacture of Ammonium Paratungstate (APT) by Recycling the Byproducts", Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials 13, (1995), 45-59.

20 Кроме этого, были развиты электролитические способы разложения сплавов, о которых также упомянуто в названных публикациях. По энергетическим и экологическим причинам электролитические способы, как правило, предпочтительнее других способов.

Преимущества электролитических способов разложения лома металлов в общем виде заключаются в элегантно-стройном ведении процесса, которые по выходам по току дают 25 на 100% более низкие расходы на процесс и представляют с точки зрения экологии лучший выбор.

Большой недостаток электролитических способов обнаруживается в том случае, если необходимо разложить лом металла, который находится в виде порошков, в типичном случае с размером частиц меньше 1000 мкм, например, со средними размерами частиц от 30 10 до 500 мкм, предпочтительно, до 200 мкм, включая размеры частиц вплоть до 1 мкм. Наряду с основной проблемой манипулирования такого рода порошком в электролитической ячейке, такой как контактирование частиц порошка с анодом, особенно проявляется другая проблема, состоящая в том, что такого рода порошки склонны к пассивированию поверхностного слоя, которое приводит к почти полному прекращению 35 анодного окислительного процесса. Внутри коротких электролитических ячеек происходит неэкономично высокое возрастание напряжения электролиза и вызванное этим разложение воды. В то время как такого рода эффектам пассивирования при электролизе крупных кусков лома металлов можно противостоять соответствующими методами, такими как регулирование значения pH, состава электролита и переполюсовка тока (J. Electrochem. Soc. India, 1986, 35-2, 127), в случае порошковой засыпки эффекты граничных слоев с 40 большими градиентами значения pH в связи с небольшой подвижностью электролита преобладают и приводят к прекращению нужной реакции.

Задача данного изобретения состоит в создании электролитической ячейки и электрохимического способа разложения порошков с учетом экономических аспектов.

45 Эта задача решается предложенной электролитической ячейкой, состоящей из электрически изолированного корпуса и двух пропускающих жидкость электродов, установленных в корпусе, причем, как минимум, один электрод состоит из опорной плиты с отверстиями, электродной пластины, в которой выполнены перфорации, и фильтровальной ткани, закрепленной между опорной плитой с отверстиями и электродной 50 пластиной, а катод отделен от внутренней части ячейки с помощью пропускающей жидкость прокладки, сделанной из непроводящего материала. Причем наряду с этим с катодной стороны имеется распределительная камера для электролита и с анодной стороны собирающая камера для электролита, вне ячейки установлен рециркуляционный

трубопровод между собирающей и распределительной камерами и устройство для подачи электролита по рециркуляционному трубопроводу от собирающей камеры к распределительной камере.

5 В рециркуляционном трубопроводе может быть установлен теплообменник, который избирательно работает в режиме нагревания или охлаждения.

Предпочтительно электроды электролитической ячейки устанавливаются на расстоянии, горизонтально один над другим, причем анодом служит нижний электрод, а катодом - верхний электрод. Кроме того, катод предпочтительно устанавливается в корпусе подвижно таким образом, что расстояние между электродами определяется высотой засыпки 10 твердого вещества между электродами.

Кроме того, в распределительной камере, в собирающем трубопроводе и/или в рециркуляционном трубопроводе имеются устройства для частичного выведения через шлюз электролитического рассола и для питания свежим электролитом. Наряду с этим в распределительной камере имеется устройство для отвода газов, образовавшихся при 15 электролизе, особенно водорода.

Фильтровальная ткань, пропускающая жидкость, является предпочтительно тканной фильтровальной тканью.

Задача изобретения также решается способом электрохимического разложения порошков внесением порошковой засыпки между двумя электродами электролитической 20 ячейки, которые выполнены пропускающими жидкость, причем поток электролита проходит через порошковую засыпку перпендикулярно поверхности электродов.

Предпочтительно, что электролитическая ячейка, используемая для осуществления способа, имеет, как минимум, с той стороны, где отводится рассол, электрод, состоящий в направлении потока рассола из электродной пластины, в которой выполнены 25 перфорации, из предпочтительно тканной фильтровальной ткани, пропускающей жидкость, и из опорной плиты с отверстиями, необходимой для опоры фильтровальной ткани по отношению к анодной пластине.

Предпочтительно порошковая засыпка для гарантирования электрического контакта с анодом лежит на анодной пластине, соответственно прилегает к ней. Во избежание 30 короткого замыкания катодная пластина изолирована от порошковой засыпки с помощью прокладки. В качестве прокладки служит устойчивая к электролиту ткань, например, на основе ПТФЭ (политетрафторэтилен) или перфорированная пластина, соответственно фольга из материала устойчивого к электролиту.

В одной из форм воплощения изобретения поток электролита через электролитическую 35 ячейку проходит от катода к аноду, причем порошковая засыпка дополнительно к действию силы тяжести прижимается к аноду еще и давлением потока жидкости, необходимым для преодоления сопротивления потока.

В другой форме воплощения изобретения электроды закреплены горизонтально, причем катодная пластина установлена в ячейке с возможностью вертикального перемещения и 40 прилегает к порошковой засыпке, отделенная от нее прокладкой. В этом случае на порошковую засыпку воздействует собственный вес электродной пластины, соответственно воздействуют дополнительно приложенные к катодной пластине силы, создавая давление, необходимое для обеспечения электрического контакта с анодной пластиной и между частицами порошковой засыпки, причем прокладка, находящаяся у катода со стороны 45 ячейки, препятствует короткому замыканию.

В случае воплощения ячейки с вертикально подвижным катодом расстояние между электродами задается высотой слоя порошковой засыпки, уменьшающегося в ходе осуществления электрохимического разложения. Предпочтительно начальная высота слоя порошковой засыпки равна от 1 до 50 см.

50 После того как расстояние между электродами уменьшается до значения меньше 10%, ячейку открывают и заново заполняют порошковой засыпкой.

Еще по одной форме воплощения изобретения электролитическая ячейка, используемая для осуществления способа, согласно изобретению с горизонтальными электродами имеет

постоянное расстояние между электродами, причем порошок, подлежащий разложению, периодически или непрерывно диспергируют в электролите и подают в ячейку через перфорированный электрод со стороны подачи с помощью изолированной трубки подачи. Это позволяет осуществлять непрерывный способ работы. В другой форме воплощения

5 изобретения ячейка с горизонтальными электродами имеет вертикально подвижный электрод, с помощью которого оказывается давление на порошковую засыпку, причем с перерывами, например, каждые 10-50 часов расстояние между электродами увеличивают и дозаполняют диспергированным в электролите порошком через перфорированный электрод со стороны подачи и в заключение вертикально подвижный электрод

10 накладывают на порошковую засыпку.

Предпочтительно, что в электролитической ячейке с горизонтальными электродами поток электролита проходит сверху вниз. Также предпочтительно, что нижний электрод является анодом, который имеет со стороны выхода потока фильтровальную ткань, удерживаемую дном с отверстиями.

15 Электролит выбирают в зависимости от состава порошков, подлежащих разложению.

Если порошок из сплавов состоит в существенной мере из металлов, образующих растворимые в водной щелочной среде металлиды с щелочными металлами, особенно вольфрам, молибден и/или рений или их сплавы, то в качестве электролита предпочтительно используют водный раствор гидроокиси щелочного металла.

20 Предпочтительно применяют концентрацию гидроокиси щелочного металла, как минимум, 0,1 моль на литр. Особенно предпочтительно, если концентрация гидроокиси щелочного металла составляет 1 до 6 моль на литр. В случае если порошок, подлежащий разложению, представляет собой порошок суперсплава на основе главных компонентов сплава, таких как никель, кобальт и/или хром, особенно таких суперсплавов, которые сверх того

25 содержат такие ценные компоненты, как Hf, Ta, Nb, Mo, W, Re и/или платиновые металлы, в качестве электролита предпочтительно используют водную неорганическую кислоту, предпочтительно соляную кислоту.

Электролитическая ячейка согласно изобретению представлена на прилагаемом чертеже, где показана электролитическая ячейка 1, которая состоит из электрически

30 изолированного корпуса 2, в котором горизонтально установлен анод 3, в котором выполнены перфорации, напротив анода 3 находится фильтровальная ткань 4, которая удерживается с помощью опорной плиты с отверстиями 5 по отношению к аноду 3. Катод 6, который имеет на стороне, обращенной к аноду 3, прокладку 7, установлен внутри корпуса ячейки 2 с возможностью вертикального перемещения. Расстояние между анодом

35 3 и катодом 6 задается высотой слоя порошковой засыпки 8 между электродами. Над катодом 6 находится распределительная камера 9 для электролита. Под анодом 3 находится собирающая камера 10 для рассола электролита. Рассол электролита перекачивают по рециркуляционному трубопроводу 11 проточным насосом 12, схематически приведенным на чертеже. При желании перед ним может быть подключен

40 предварительный объем, находящийся при пониженном давлении (вакуум), из которого подходящим насосом при регулировании наполнения ячейки электролит может быть снова подан в ячейку. Часть рассола электролита по трубопроводу 13 непрерывно или периодически выводится через шлюз и заменяется свежим электролитом, как показано стрелкой 14. Из распределительной камеры 9, которая здесь показана открытой, кроме

45 того, отводят водород, образовавшийся на катоде 6, как показано стрелкой 15. Другая форма воплощения для эксплуатации ячейки согласно изобретению состоит в том, что электролит снизу устремляется вверх по отношению к аноду, и затем электролит предпочтительно забирают из ячейки при свободном перетекании выше катода и обратно возвращают в кругооборот.

50 Способ электрохимического разложения порошков согласно изобретению в электролитической ячейке, представленной на прилагаемом чертеже, поясняется следующим примером.

Пример

В электролитическую ячейку согласно прилагаемому чертежу, с кругообразным дном площадью 154 см² на перфорированную металлическую пластину, являющуюся анодом (например, Ni), загружают 3059 г порошкообразного лома Re/W (3% Re, 97% W, средний размер частиц около 100 мкм) и накрывают прокладкой, а затем накрывают металлической пластиной, являющейся катодом, также перфорированной, вертикально подвижной и самоопускающейся под действием собственного веса. Под анодной металлической пластиной натянута фильтровальная ткань, которая в свою очередь для стабилизации прилегает ко дну с отверстиями. Основное устройство объединяет в себе как функции электролитической ячейки, так и функции нутч-фильтра, в дальнейшем называемое фильтрующей электролитической ячейкой. У фильтрующей электролитической ячейки предусмотрен внутренний кругооборот, по которому с помощью насоса щелочной электролит с циркулирующим объемом 40 мл/час через см² прокачивается через слой порошка. Между катодом и анодом регулируемо устанавливают постоянный ток 20 А и проводят электролиз в течение 125 часов. Во время электролиза напряжение находится в пределах 2,8 В (начало) - 3,1 В (конец), причем устанавливается температура электролиза от 30 до 35°С. Каждый час отделяют через переток 210 мл продуктивной щелочи (150 г/л W и 3,5 г/л Re). После окончания электролиза остаток в ячейке промывают, сушат и взвешивают: получают, что растворенное количество порошка из лома металла составляет 2845 г, что соответствует фарадеевскому выходу по току в 100%. Расход энергии на кг порошка лома металла составляет в зависимости от напряжения от 2,46 до 2,72 кВтчас.

Формула изобретения

1. Электролитическая ячейка, состоящая из электрически изолированного корпуса и из двух установленных в корпусе электродов, пропускающих жидкость, причем, как минимум, один электрод состоит из опорной плиты с отверстиями, из электродной пластины, в которой выполнены перфорации, и из фильтровальной ткани, закрепленной между опорной плитой с отверстиями и электродной пластиной, катод отделен от внутренней части ячейки прокладкой из непроводящего материала, пропускающей жидкость, причем с катодной стороны находится распределительная камера для электролита, а с анодной стороны находится собирающая камера для электролита, из рециркуляционного трубопровода между собирающей камерой и распределительной камерой, установленного вне ячейки, и из устройства для подачи электролита обратно из собирающей камеры в распределительную камеру.
2. Электролитическая ячейка по п.1, отличающаяся тем, что рециркуляционный трубопровод имеет теплообменник, избирательно работающий в режиме нагрева или охлаждения.
3. Электролитическая ячейка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что электроды установлены на расстоянии, горизонтально один над другим, анодом является нижний электрод и катодом является верхний электрод, причем катод установлен в корпусе с возможностью вертикального перемещения таким образом, что расстояние между электродами задается высотой слоя твердого вещества между электродами.
4. Электролитическая ячейка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что распределительная камера, собирающая камера и/или рециркуляционный трубопровод имеют устройства для частичного отвода отработанного электролита и для питания свежим электролитом.
5. Электролитическая ячейка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что распределительная камера имеет устройство для отвода водорода.
6. Способ электрохимического разложения порошков помещением порошковой засыпки между двумя электродами электролитической ячейки, при котором электроды выполнены пропускающими жидкость и электролит проходит потоком через порошковую засыпку перпендикулярно поверхностям электродов, а процесс осуществляют в ячейке, имеющей, как минимум, со стороны стока отработанного электролита устройство, состоящее из опорной плиты с отверстиями, электродной пластины, в которой выполнены перфорации, и

фильтровальной ткани, закрепленной между опорной плитой с отверстиями и анодной пластиной.

5 7. Способ по п.6, отличающийся тем, что электролит перекачивают или пересасывают насосом через порошковую засыпку и для поддержания эффективного состава рассола электролита его частично отбирают из цикла перекачки и заменяют свежим электролитом.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что используют ячейку, в которой катодная пластина изолирована прокладкой от порошковой засыпки.

10 9. Способ по п.6, отличающийся тем, что электроды устанавливают горизонтально, катод устанавливают в корпусе с возможностью вертикального перемещения и расстояние между электродами определяется высотой слоя порошковой засыпки.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что порошковую засыпку для создания электрического контакта с анодом прижимают к аноду под действием собственного веса катода.

15 11. Способ по п.6, отличающийся тем, что порошковая засыпка содержит металлы, образующие в щелочной среде растворимые щелочные металлиды, особенно W, Mo, Re и их сплавы, а в качестве электролита используют водный раствор гидроокиси щелочного металла.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что в отработанном электролите поддерживают концентрацию гидроокиси щелочного металла от 1 до 6 моль/л.

20 13. Способ по п.12, отличающийся тем, что концентрация гидроокиси щелочного металла в водном щелочном электролите составляет от 1 до 6 моль/л.

14. Способ по пп.11-13, отличающийся тем, что поток щелочного электролита направляют от катода к аноду.

25 15. Способ по одному из пп.6-10, отличающийся тем, что порошковая засыпка состоит из сплавов, особенно из таких, в которых главными компонентами сплава являются Ni, Co и/или Cr, особенно таких, которые, кроме того, содержат ценные компоненты, такие как Hf, Ta, Nb, Mo, W, Re и/или платиновые металлы, а в качестве электролита используют водную неорганическую кислоту.

30

35

40

45

50