



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109623** (13) **U**

(51) МПК

**C02F 1/46** (2006.01)

**C02F 1/461** (2006.01)

**C25D 21/16** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

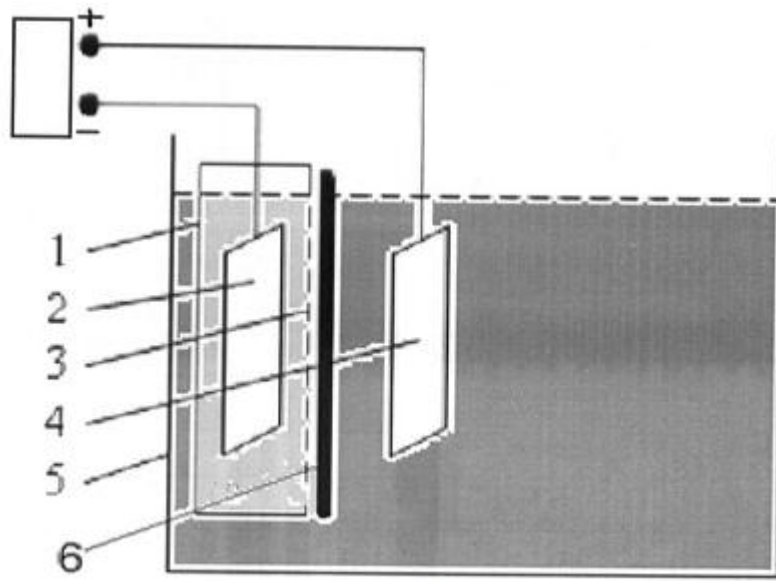
(21) Номер заявки: <b>u 2016 02830</b>	(72) Винахідник(и): <b>Большаніна Світлана Борисівна (UA), Аблєєва Ірина Юрїївна (UA), Кириченко Ольга Михайлівна (UA), Алтуніна Людмила Леонїдівна (UA), Кліманов Олександр Борисович (UA), Сердюк Василь Олексїйович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>21.03.2016</b>	(73) Власник(и): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.08.2016</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.08.2016, Бюл.№ 16</b>	

## (54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ ХРОМОВІСНИХ РОЗЧИНІВ

### (57) Реферат:

Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів, що містять іони шестивалентного та тривалентного хрому, а також іони домішкових металів  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , шляхом мембранного електролізу. Регенований хромовмісний розчин подають в технологічну ванну, в якій розміщено електрохімічний модуль з катіонообмінною мембраною, впритул до якої закріплене фільтруюче полотно із тканини поліамідного складу, що захищає від забруднення мембрану та перешкоджає міграції іонів тривалентного хрому в катодну камеру. Катод, виконаний із титану марки ВТ 1-0, встановлено всередині модуля в катодній камері, а анод, виконаний із свинцю марки С2, безпосередньо розміщено в робочому регенованому хромовмісному розчині в технологічній ванні. Катод та анод підключені до джерела електричного живлення через керуючий засіб. На аноді протікає процес окиснення тривалентного хрому в шестивалентний хром, досягаючи ефективної регенерації іонів шестивалентного хрому та видалення з робочого розчину домішкових металів  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , які мігрують під дією електричного поля і здійснюють перехід в катодну камеру, де відновлюються до металів або утворюють розчин католіту малорозчинних сполук, які потім видаляють, досягаючи їх регенерації.

UA 109623 U



Фиг. 1

Корисна модель належить до електрохімічної регенерації промислових відпрацьованих хромовмісних розчинів, утворених в гальванічному виробництві, зокрема до галузі охорони навколишнього середовища та підвищення екологічної безпеки і зниження техногенного навантаження на довкілля під час нанесення гальванічних покриттів та призначається для зменшення вартості та підвищення якості очищення стічних вод і повернення у виробництво цінного компонента шестивалентного хрому. Може бути використана на підприємствах машинобудівної, електрохімічної, металообробної та інших галузей виробництва.

Відомий спосіб регенерації використаних розчинів, що містять  $\text{Cr}^{+6}$ , електрохімічними способами, що полягає в анодній обробці розчину чорного хромування послідовно в анодній та середній камерах трикамерного електролізера з аніонообмінною та катіонообмінною камерами, в ході якої із розчину видаляються іони цинку, іони тривалентного хрому окислюються в хромат, а розчин повертають у ванну хроматування. Даний процес пов'язаний з процесами, що відбуваються в розробленій електродній моделі електролізу [пат. 2481424 РФ, МПК С25D21/16, С02F1/46, С02F103/16. Способ регенерації розрава чорного хроматирования цинковых покрытий / Кругликов С.С, Петров Ю.В., Андрианова Н.А., Бугулавская Е.С; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (МИНПРОМТОРГ РОССИИ) (RU). заявл. 28.07.2011; опубл. 10.05.2013]. Результати експерименту наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Концентрація  $\text{Cr}^{+6}$  в аналізі

Час регенерації, год.	$\text{Cr}^{+6}$ , г/л
0	20
1	23
2	26
3	29
5	35
$\omega$ (Fe) за 1 годину - 1,95	

У відомому способі відпрацьований хромовмісний розчин піддають анодній обробці послідовно в анодній та середній камерах трикамерного електролізера. В анодній камері знаходяться платино-ніобієвий анод, катіонообмінна та аніонообмінна мембрани, а середня камера відокремлена від анодної камери аніонообмінною мембраною і від катодної камери - катіонообмінною мембраною. В ході обробки з регенеруючого розчину видаляють іони цинку, іони тривалентного хрому окиснюються у хромат, після чого цей розчин повертають у ванну хроматування, при цьому забезпечують циркуляцію католіту - розчину, який вміщує 5-15 г/л сульфатної кислоти і сульфат цинку між катодною камерою трикамерного електролізера, який забезпечений катодом із нержавіючої сталі, катодною камерою двокамерного електролізера, забезпеченого катодом із нержавіючої сталі, та анодною камерою двокамерного електролізера, забезпеченого анодом з платинованого ніобію, відділеного від катодної камери аніобмінною мембраною.

Трикамерний електролізер містить вартісний платино-ніобієвий анод, катіонообмінну та аніонообмінну мембрани, додаткові допоміжні цикли для регенерації іонів срібла та цинку, що містяться у робочому розчині, тягнуть за собою додаткові витрати на обладнання. Крім цього, наявні у технологічному розчині іони срібла достатньо рідко зустрічаються в виробничих умовах і тому недоречно орієнтуватися на їх видалення у більшості випадків.

Найбільш близьким по технічній суті та результату, що досягається, є регенерація хромовмісних гальванічних розчинів (хромування, пасивація, анодування та ін.). [пат. 2075448 РФ, МПК С02F1/46. Установка для регенерации хромсодержащих растворов [Текст] / Коноплева Г.В., Николаев В.Н., Шишова О.А., Кондаков В.В.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество Завод "Теплообменник". - № 93057800/26; заявл. 23.12.1993; опубл. 20.03.1997]. Вказаний спосіб прийнятий як найближчий аналог.

Даний спосіб дозволяє проводити електролітичну регенерацію шляхом мембранного електролізу із використанням двокамерного електролізера, який містить катодну та анодну камери з відповідними електродами. При цьому відпрацьований регенерований хромовмісний розчин послідовно піддають спочатку аерації для перемішування з потоками кисню, а потім здійснюють його анодну обробку. В ході обробки із регенерованого хромовмісного розчину видаляють іони механічних домішок, а іони тривалентного хрому окиснюють в хромат. Окрім

цього, для проведення аерації, охолодження розчинів та подачі робочого розчину в анодну камеру, в якій знаходиться анод, використовують не тільки сам електролізер, а й додаткове обладнання, що значно знижує економічний ефект від самої регенерації за рахунок економічних витрат. Стосовно цього способу значна доля катіонів тривалентного хрому не буде приймати

5 участь в реакції окиснення на аноді, тому що катіони Cr при відсутності фільтрувального полотна без перешкод переходять в катодну камеру і таким чином не регенерується до шестивалентного хрому.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалити існуючий спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів за рахунок спрощення технологічного процесу, а саме його устаткування, що значно зменшить вартість проведення мембранного електролізу і, як результат, витрати на очищення промислових відпрацьованих хромовмісних розчинів без зниження ефективності самого процесу, сприятиме видаленню із стоків токсичних компонентів та поверненню у виробництво цінного компонента шестивалентного хрому. Все це задовольняє екологічним, технічним та економічним вимогам при здійсненні способу електролізу хромовмісних розчинів.

10

15

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі електролітичної регенерації хромовмісних розчинів, що містять іони шестивалентного та тривалентного хрому, а також іони домішкових металів  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , шляхом мембранного електролізу, згідно із корисною моделлю, регенерований хромовмісний розчин піддають обробці при мембранному електролізі в технологічній ванні, в якій розміщено електрохімічний модуль з катіонообмінною мембраною, де виконаний із титану марки BT 1-0 катод встановлено всередині модуля, утворюючи катодну камеру, а анод, виконаний із свинцю марки C2, безпосередньо розміщено в робочому регенерованому хромовмісному розчині в технологічній ванні. В катодну камеру заливають розчин католіту, а катод і анод через керуючий засіб підключають до джерела електричного живлення, в ході обробки регенерованого хромовмісного розчину іони тривалентного хрому, за рахунок встановленого впритул до катіонообмінної мембрани, що утворює одну із стінок катодної камери зі сторони анода, фільтруючого полотна, виконаного із тканини поліамідного призначення виборчим для проходження іонів тривалентного хрому до катодної камери, утримуються поблизу анода в робочому розчині ванни, забезпечуючи при цьому процес окиснення на аноді тривалентного хрому в шестивалентний хром, який потім повертають у виробництво, одночасно з процесом окиснення на аноді навколо катода, в катодній камері накопичується розчин домішкових металів  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , які мігрують під дією електричного поля і здійснюють перехід в катодну камеру, де відновлюються до металів або утворюють розчин католіту малорозчинних сполук, які потім видаляють, досягаючи їх регенерації.

20

25

30

Запропонований спосіб дає можливість довготривалий час використовувати хромовмісні розчини пасивації без заміни ванн. Прилад - модуль електрохімічний з катіонообмінною мембраною (МЕХ) дозволяє проводити процеси мембранного електролізу безпосередньо у ваннах існуючої гальванічної лінії без додаткових переробок та фільтруючим полотном із тканини поліамідного призначення. Дана перевага забезпечується тим, що анод безпосередньо знаходиться у робочій ванні. Завдяки цьому способу у ванну повертається важливий компонент, який містить  $Cr^{6+}$ . За рахунок цього збільшується строк експлуатації ванн освітлення чи пасивації, зменшуються затрати на приготування нових розчинів. Можливість довготривалий час експлуатувати хромовмісні ванни, не скидаючи в стічні води агресивні та токсичні компоненти із цих ванн, вирішують екологічну задачу - захист навколишнього середовища. І що суттєво, зменшується плата за стоки, їх утилізацію та нейтралізацію. Електрохімічна регенерація технологічних розчинів за допомогою МЕХ дає значний економічний ефект, тому що знижується споживання хімікатів, які витрачаються при приготуванні розчинів, їх корегування та знешкодження відпрацьованих розчинів та стічних вод. Даний спосіб дозволяє невеликим гальванічним ділянкам обійтися без очисних споруд, а для великомасштабних виробництв суттєво знизити навантаження на очисні споруди за об'ємом стоків і за кількістю видалених із них токсичних компонентів. У результаті, вартість очисних споруд у сумі з додатковими затратами на оснащення цеха зануреними модулями виявляється суттєво нижчими, ніж при відсутності МЕХ. Таким чином, запропонований спосіб вирішує поставлену технічну задачу.

35

40

45

50

Суть корисної моделі пояснюється кресленнями, де на фіг. 1 зображено блок-схему запропонованої установки для електролітичної регенерації хромовмісних розчинів; на фіг. 2 - графік рентгенофазового аналізу зразків осаду шламу з катодної камери при інтенсивності 4000 імп.; на фіг. 3 - графік рентгенофазового аналізу зразків осаду шламу з катодної камери при інтенсивності 2000 імп.; на фіг. 4 - графік рентгенофазового аналізу зразків осаду шламу з катодної камери при інтенсивності 1800 імп.; на фіг. 5 - графік рентгенофазового аналізу зразків

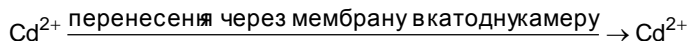
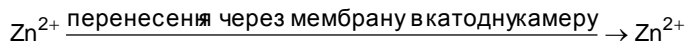
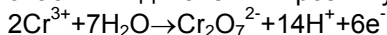
55

осаду шламу з катодної камери при інтенсивності 3000 імп.; на фіг. 6 - графік накопичення осаду з урахуванням його компонентів в катодній камері при роботі установки протягом 20 годин.

Установка містить ванну 5 з регенованим хромовмісним розчином, в якій розміщено МЕХ з катіонообмінною мембраною 3, яка виконана з вдосконаленими характеристиками, порівняно з відомими МК-40. Всередині корпусу МЕХ, розміри якого складають 100×80×100 мм, розміщений електрод-катод 2, утворюючи катодну камеру 1. В робочому регенованому хромовмісному розчині розміщений електрод-анод 4. В анодному просторі впритул до катіонообмінної мембрани 3, яка установлена таким чином, що утворює одну із стінок катодної камери 1 зі сторони анода 4, з боку якого встановлене фільтруюче полотно 6, яке є додатковою перешкодою для проходження іонів тривалентного хрому в катодну камеру 1, але не перешкоджає проходженню іонів домішкових металів і захищає катіонообмінну мембрану 3 від зайвого забруднення. Фільтруюче полотно 6 кріпиться до катіонообмінної мембрани 3 ізольованими болтами із нержавіючої сталі і виконане із тканини поліаміду спеціального призначення. Розміри катіонообмінної мембрани 3 виконані більшими на 5-10 мм, ніж розміри виїмки у стінці катодної камери 1, тобто за площиною відповідають площині анода 4. Анод 4 та катод 2 підключені до джерела постійного струму через керуючий засіб, який забезпечує можливість їх періодичного відключення. Вихідним розчином (анолітом) є робочий регенований хромовмісний розчин, який знаходиться у ванні. Анод 4 виконаний із свинцю марки С2, розміром 3×60×80 мм, площиною  $S_A=0,48 \text{ дм}^2$ . Катод 2 виконаний із титану ВТІ-0, розміром 2×10×80 мм,  $S_K=0,08 \text{ дм}^2$ . Відстань між електродами становить 30-32 мм. В катодній камері 1 знаходиться католіт - 1 % розчин сульфатної кислоти, при цьому об'єм католіту складає 0,5 л, електроліз проводять при густині струму  $\rho_A=5-10 \text{ А/дм}^2$ .

Спосіб здійснюють таким чином.

Відпрацьований регенований хромовмісний розчин подають у технологічну ванну 5, в якій розміщено МЕХ з катіонообмінною мембраною 3. Катодну камеру 1, в якій розміщено катод 2, заливають розчином католіту. Анод 4 безпосередньо розміщують в ванні 5 і на анод 4 та катод 2 подають постійний струм. Починається процес регенерації хромового ангідриду, первинний склад ванни відповідає ТУ і складає (г/л):  $K_2Cr_2O_7$  160;  $H_2SO_4$  (98 %) 15-20. Іони  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  та  $Fe^{+3}$  будуть переходити в катодну камеру 1, а іони  $Cr^{3+}$  будуть окиснюватися на аноді 4 в  $Cr^{6+}$  з одночасним підкисленням розчину.



Таким чином, у процесі регенерації разом з іонами домішкових металів ( $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  та  $Fe^{+3}$ ) в напрямку катода 2 захоплюються іони  $Cr^{3+}$ , але фільтруюче полотно 6 та катіонообмінна мембрана 3 пропускають в катодну камеру 1 тільки іони домішкових металів, утримуючи іони  $Cr^{3+}$  поблизу анода 4 в робочому хромовмісному розчині ванни 5, що сприяє участі іонів  $Cr^{3+}$  в процесі окиснення на аноді 4, переходячи в  $Cr^{6+}$ , які потім повертають у виробництво. Домішкові метали  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  та  $Fe^{+3}$  утворюють в катодній камері 1 розчин католіту малорозчинних сполук чи відновлюються до металів, які потім видаляють.

Приклад 1.

Технологічний хромовмісний розчин робочої заводської ванни об'ємом 150 л, який відповідав ТУ та вміщував (г/л):  $K_2Cr_2O_7$  160;  $H_2SO_4$  (98 %) 15-20, знаходиться у ванні 5 та містить  $Cr^{+6}_{\text{вих.}}$  - 159,87 г/л,  $Cr^{+3}_{\text{вих.}}$  - 25,4 г/л. Під час подання постійного струму, густиною 10 А на електроди 2 та 4 в ємності 5 електролізера починаються процес регенерації хромового ангідриду та очищення розчину від іонів домішкових металів. У процесі регенерації разом з іонами домішкових металів в напрямку катода 2 захоплюються іони  $Cr^{+3}$ , але фільтруюче полотно 6 та мембрана 3 пропускають в катодну камеру 1 тільки іони домішкових металів, затримуючи іони  $Cr^{+3}$  поблизу анода 4 в робочому розчині у ванні 5 та сприяють тому, що затримані іони  $Cr^{+3}$  приймають участь в процесі окиснення на аноді 4, переходячи в  $Cr^{+6}$ , які повертаються у виробництво, при цьому відбувається регенерація хромового ангідриду і досягається максимальна регенерація хромового ангідриду, концентрація  $Cr^{+6}_{\text{пот.}}$  - 168,22 г/л,  $Cr^{+3}_{\text{пот.}}$  - 21,77 г/л.

Всього за 246 годин роботи установки в заводській ванні освітлення об'ємом 150 л було повернено у ванну освітлення 2,44 кг сполук  $Cr^{+6}$ .

Таблиця 2

Концентрація  $\text{Cr}^{6+}$  в аноліті

Час регенерації, год.	Вміст $\text{Cr}^{+6}$ (г/л)
0	160
2	176
3	189
4	203
5	216

Одночасно з окисненням  $\text{Cr}^{+3}$  в  $\text{Cr}^{+6}$  на аноді 4, в катодній камері 1 навколо катода 2 накопичується достатньо велика кількість домішкових металів. Іони металів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ , що мігрують під дією електричного поля, які засмічували робочий розчин, здійснюють іонообмінний перехід в катодну камеру 1. В катодній камері 1 ці іони можуть відновлюватися до металів, або, як показав рентгенофазовий аналіз, утворюють в розчині католіту малорозчинні сполуки - карбонати, оксиди, які потім видаляють.

Рентгенофазовий аналіз зразків осаду шламу із катодної камери 1 (фіг. 2-5) проведений на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (під час зйомки використовувалось випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Бреггом - Брентаном 0-20 (20 - брегговський кут). Значення струму та напруги на рентгенівській трубці складала 20 мА та 40 кВ. Зйомка зразків проводилась у режимі безперервної реєстрації (швидкість 1 о/хв., діапазон кутів 20 від 15° до 105°). Аналізи проводились 1 раз в 2-3 тижні.

Як показав рентгенофазовий аналіз (фіг. 2-5), у складі осаду в катодній камері 1 накопичуються сполуки металів, які забруднювали ванну 5 освітлення та погіршували якість розчину. Серед сполук в осаді катодної камери 1 присутній метал кадмій, в кількості більш ніж 80 %, карбонат кадмію  $\text{CdCO}_3$ , змішаний оксид заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а також незначний (менш ніж 3 %) вміст піску та інших домішок.

20

Таблиця 3

Дані розшифровки дифрактограм осаду в катодній камері, який утворюється під час роботи установки

Шифр	Вміст, %	Сполука
85-1328	89,1 % 91,2 %	Cd
42-1342	5,7 %	$\text{CdCO}_3$
73-2234	4,2	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO)
75-1541	2 % 3,1 %	SiC
85-419	4,7 %	$\text{SiO}_2$

Результати накопичення осаду в катодній камері аналізів показані на графіку (фіг. 6).

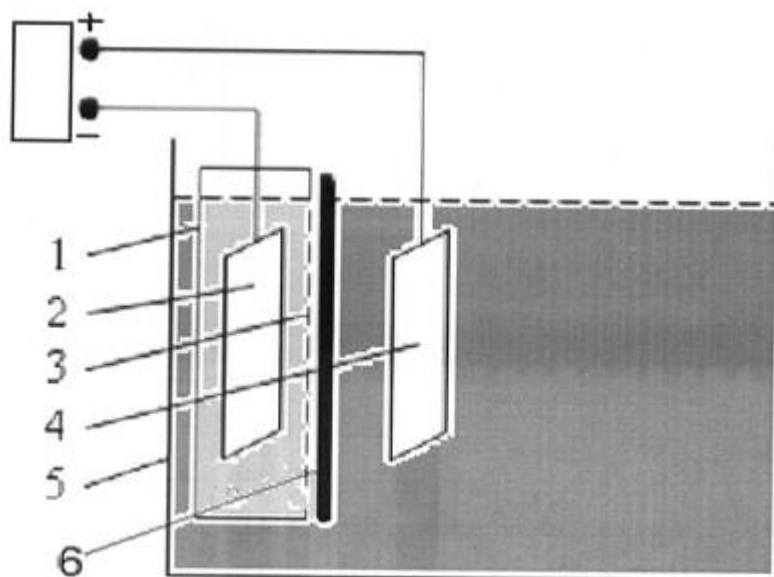
Як впливає з наведених даних про процеси, які протікають у катодній камері, розчин постійно очищується від домішкових металів та піску. За 20 годин роботи установки із ванни виділилось близько 25 г домішок, які забруднювали хромовмісний розчин та робили його непридатним до експлуатації.

Таким чином, аналізуючи наведений приклад, що було здійснено на АТ "Сумський завод "Насосенергомаш" гальванічна дільниця цеха № 3, можливо довготривалий час експлуатувати хромовмісні ванни, не скидаючи в стічні води агресивні та токсичні компоненти із цих ванн. За рахунок видалення домішкових іонів з ванн пасивації та освітлення відбувається очищення технологічних розчинів, а за рахунок окиснення  $\text{Cr}^{+3}$  в  $\text{Cr}^{+6}$  відновлюється вміст шестивалентного хрому. Все це дозволяє створити замкнений цикл та зменшити навантаження на очисні споруди, знизити плату за стоки та за споживання хімікатів для приготування розчинів і їх корегування.

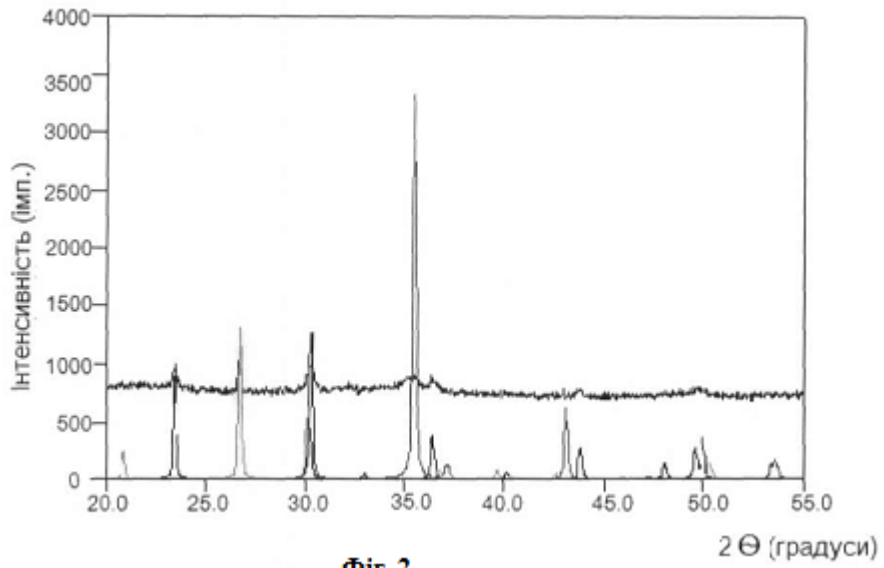
30

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

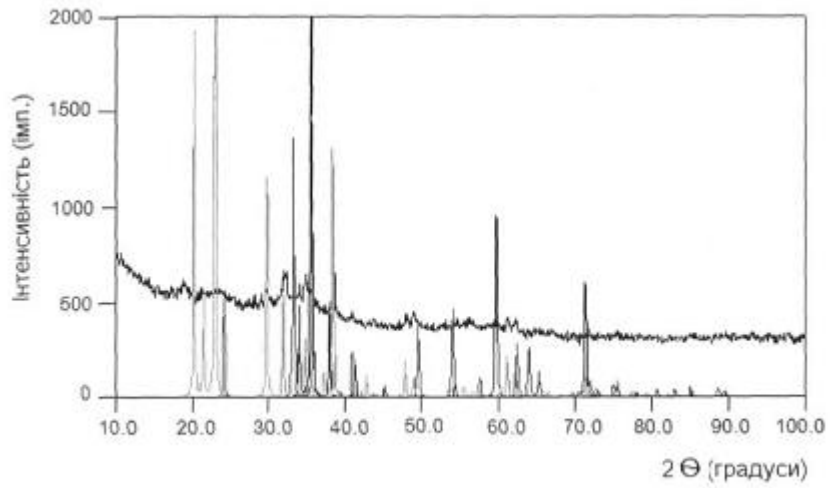
5 Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів, що містять іони шестивалентного та  
тривалентного хрому, а також іони домішкових металів  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , шляхом мембранного  
електролізу, який **відрізняється** тим, що регенований хромовмісний розчин піддають обробці  
при мембранному електролізі в технологічній ванні, в якій розміщено електрохімічний модуль з  
10 катіонообмінною мембраною, де виконаний із титану марки ВТ 1-0 катод установлено всередині  
модуля, утворюючи катодну камеру, а анод, виконаний із свинцю марки С2, безпосередньо  
розміщено в робочому регенованому хромовмісному розчині в технологічній ванні, в катодну  
камеру заливають розчин католіту і через керуючий засіб катод і анод підключають до джерела  
електричного живлення, в ході обробки регенованого хромовмісного розчину іони  
15 тривалентного хрому, за рахунок установленого впритул до катіонообмінної мембрани, що  
утворює одну із стінок катодної камери зі сторони анода, фільтруючого полотна, виконаного із  
тканини поліамідного призначення виборчим для проходження іонів тривалентного хрому до  
катодної камери, утримуються поблизу анода в робочому розчині ванни, забезпечуючи при  
цьому процес окиснення на аноді тривалентного хрому в шестивалентний хром, який потім  
20 повертають у виробництво, одночасно з процесом окиснення на аноді навколо катода, в  
катодній камері накопичується розчин домішкових металів  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , які мігрують під дією  
електричного поля і здійснюють перехід в катодну камеру, де відновлюються до металів або  
утворюють розчин католіту малорозчинних сполук, які потім видаляють, досягаючи їх  
регенерації.



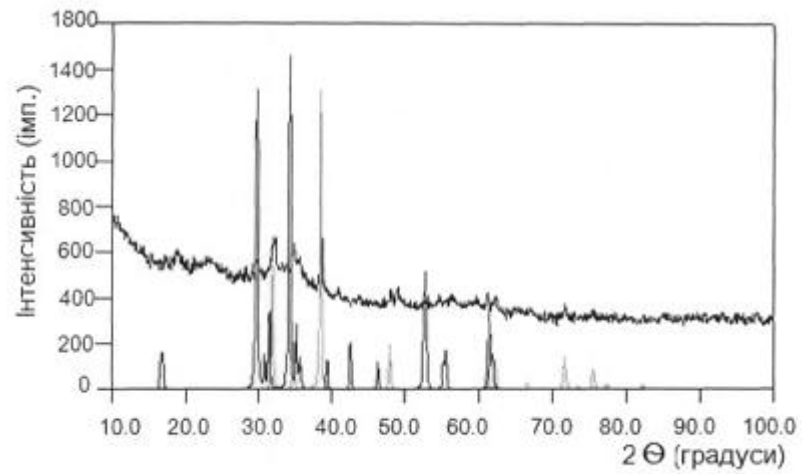
Фиг. 1



Фіг. 2

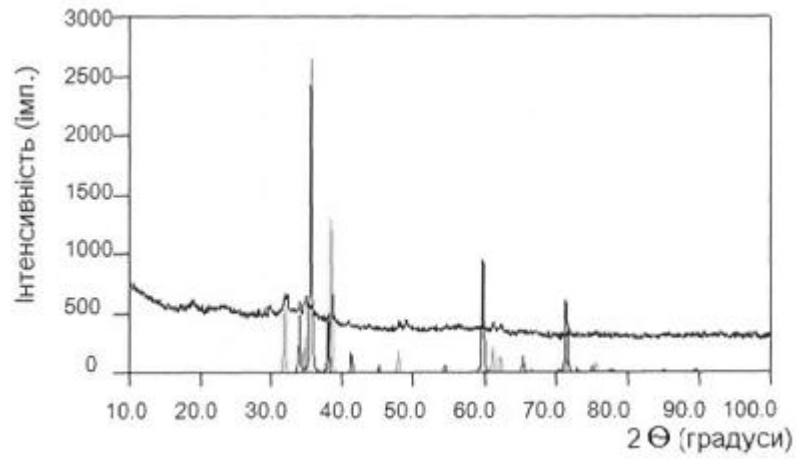


Фіг. 3

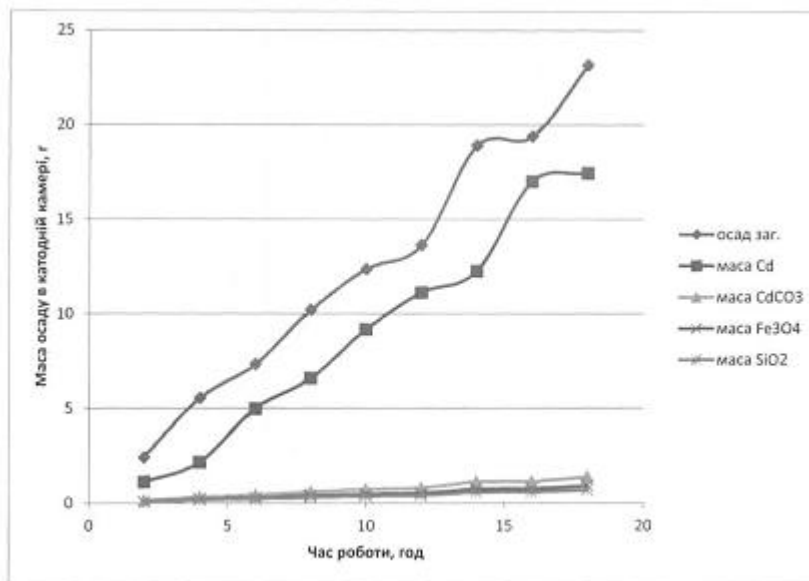


Фіг. 4





Фиг. 5



Фиг. 6

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601