



MD 2504 F1 2004.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



**(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale**

(11) 2504⁽¹³⁾ F1
(51) Int. Cl.⁷: C 25 D 21/18, 3/04

(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 2002 0278 (22) Data depozit: 2002.11.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.07.31, BOPI nr. 7/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; COSOV Vilghelm, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

**(54) Procedeu de reglare automată a procesului de regenerare a electroliților
cromați**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la galvanotehnică, în special la procedeele electrolitice de prelucrare a suprafeței metalelor.

Esența procedurii solicitat constă în aceea că soluția utilizată se debitează într-un electrolizor divizat de o membrană schimbătoare de cationi, în compartimentul catodic și cel anodic, impuritățile sedimentându-se în compartimentul catodic, în formă de hidroxizi care se înlătură prin filtrare. În acest scop, catolitul se supune recirculării printr-un filtru, indicile pH, la recirculație, este menținut automat în limitele 2,5...4,3, prin corecție electrochimică, la trecerea dirijată a catolitului printr-un

5
compartiment corespunzător a unui electrolizor suplimentar cu diafragmă, pentru care se înregistrează și se compară valorile pH, la ieșirea din filtrul și electrolizorul suplimentar. În funcție de diferența dintre indicii înregistrați, se cuplează sau se decuplează alternativ trecerea catolitului prin compartimentul anodic sau catodic al electrolizorului suplimentar, după care, în catolit se introduce o soluție suplimentară, conținând sulfat de sodiu 50...70 g/l și sulfat de aluminiu 20...30 g/l.

Revendicări: 2

Figuri: 1

MD 2504 F1 2004.07.31

MD 2504 F1 2004.07.31

3

Descriere:

Invenția se referă la galvanotehnică, în special la procedeele electrolitice de prelucrare a suprafeței metalelor.

5 Este cunoscut procedeul de regenerare a electroliților cromati, ce include reglarea pH-ului utilizând celulele de electroliză cu membrane de schimb ionic a spațiilor anodic și catodic separate [1].

Dezavantajele constau în faptul că regenerarea electroliților cromati are loc din contul trecerii cationilor impurități de Fe^{3+} și a altor impurități din spațiul anodic în cel catodic, care, cu timpul, concentrează în componența sa compuși de crom din electroliții de lucru, ce se găsesc sub formă de anioni $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, și nu poate fi transferat peste membrana cationică din electrolitul generat. Totodată, în spațiul anodic are loc oxidarea parțială a ionilor de crom (III) până la ionii de bicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iar în spațiul catodic, în urma electrolizei moleculelor de apă, are loc degajarea hidrogenului și acumularea OH-ionilor, care conduc la prelucrarea selectivă a metalelor impuritate în formă de sedimente a hidroxizilor. Totodată, acest procedeu nu poate fi controlat, iar procesul de regenerare nu poate fi realizat dirijat, deoarece la o valoare mică a pH-ului (până la 2-2,5), impuritățile de compuși ai fierului se găsesc în stare dizolvată și nu se sedimentează. Odată cu creșterea pH-ului până la 4-4,5, în spațiul din vecinătatea catodului, hibrizii ce se sedimentează se dizolvă iar din cauza amfoterității Fe (III). Pe lângă aceasta, în aceste condiții, la pH=4,9 și mai mult, încep să se sedimenteze și ionii de crom (III), ceea ce duce la pierderi.

20 Cea mai apropiată soluție este procedeul de regenerare a electroliților cromati prin reglare automată, care constă în aceea că electrolitul utilizat se supune electrolizei într-un electrolizor divizat de o membrană schimbătoare de cationi, în compartimentul catodic și anodic, sedimentării impurităților, în compartimentul catodic, în formă de hidroxizi și eliminarea lor [2].

Dezavantajele prezentate de acest procedeu constau în faptul că la bază lui e separarea din fluxul de soluție inițială și controlul ei fotometric, conform densității optice, introducerea reagentului generator în formă de gaz este destul de complicată și nu asigură o înaltă precizie a măsurătorilor în scopul reglării și dirijării procesului de regenerare a electrolitului cromat.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea preciziei măsurătorilor și simplificarea reglării procesului de regenerare a electroliților cromati.

30 Esența procedurii solicitat constă în aceea că soluția utilizată se debitează într-un electrolizor divizat de o membrană schimbătoare de cationi, în compartimentul catodic și cel anodic, impuritățile sedimentându-se în compartimentul catodic, în formă de hidroxizi care se înlătură prin filtrare. În acest scop, catolitul se supune recirculării printr-un filtru, indicele pH, la recirculație, este menținut automat în limitele 2,5...4,3, prin corecție electrochimică, la trecerea dirijată a catolitului printr-un compartiment corespunzător al unui electrolizor suplimentar cu diafragmă, pentru care se înregistrează și se compară valorile pH la ieșirea din filtrul și electrolizorul suplimentar. În funcție de diferența dintre indicii înregistrați, se cuplează sau se decuplează alternativ trecerea catolitului prin compartimentul anodic sau catodic al electrolizorului suplimentar, după care în catolit se introduce o soluție suplimentară conținând sulfat de sodiu 50...70 g/l și sulfat de aluminiu 20...30 g/l.

40 Procesul de regenerare a electrolitului cromat are loc la valoarea raportului dintre suprafața anodului la capacitatea de lucru și la valoarea catodului în celula catodică de (2-4):1, apoi la valoarea aceluiași raport, în electrolizorul diafragmic de 1:1, iar electroliza are loc la densitatea curentului catodic de 3-5 A/dm².

45 Rezultatul prezenței invenții constă în majorarea exactității reglării procesului de regenerare a electroliților cromati de impurități, care includ compuși ai fierului și ai altor metale, care influențează asupra calității acoperirilor galvanice din crom.

Electroliții cromati, la baza cărora este acidul cromic – 200...500 g/l și acidul sulfuric – 2,0...2,5 g/l, se impurifică în general cu compuși de Fe (III) și alte metode în urma supunerii detaliilor de oțel la curent anodic invers, înaintea cromării, pentru a obține o adeziune mai mare a acoperirii cu baza. Pe măsura depunerii lor (mai mult de 1...3 g/l), calitatea acoperirilor începe să scadă, iar la o creștere a concentrației impurităților, care în unele cazuri poate ajunge și la 20...25 g/l, electrodul nu mai poate fi utilizat, ceea ce conduce la aruncări necontrolate în mediul înconjurător.

55 Rezultatul obținut este condiționat de faptul că regenerarea electroliților cromati are loc pe contul trecerii cationilor impurități de Fe^{3+} și a altor impurități din spațiul anodic în cel catodic, concentrându-se acolo, în timp ce compușii cromului din electroliții de lucru, ce se găsesc în formă de anioni $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, nu pot trece prin membrane cationică din electrolitul generat. Totodată, în spațiul anodic se produce oxidarea parțială a ionilor de crom (III), până la ioni de bicromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, iar în spațiul catodic, în urma electrolizei moleculelor de apă, are loc degajarea hidrogenului și colectarea

MD 2504 F1 2004.07.31

4

ionilor OH, care conduce la sedimentarea selectivă a metalelor impurificate, în formă de sediment. Astfel, în procesul electrolizei, în celula catodică și membrana schimbului de ioni generat de electrolitul cromat, se menține încontinuu o valoare constantă a pH-ului soluției suplimentare, în limitele 3,5...4,5.

5 Menținerea suprafeței anodice la o capacitate de lucru sporită în raport cu suprafața catodică și membrana celulei catodice (2...4):1, în procesul electrolizei, care are loc la densitatea curentului catodic de 3...5 A/dm², asigură oxidarea electrochimică a ionilor cromului (III), în volumul electrolitului cromat, până la starea inițială în el în formă de ioni cromati.

În fig. 1 este reprezentată schema executării prezentului procedeu.

10 Schema executării procedurii reprezintă celula 1, separată prin membranele schimbului ionic 2 de electrolitul prelucrat 3, în capacitatea 4, pompa 5 în care circulă soluția suplimentară de sulfuri de natriu și aluminiu 6, conducta 7, conducta 8, filtrul 9 cu încărcătură plutitoare granulată, cu senzorul de pH 10, electrolizorul cu diafragma 11, două fluxuri – în spațiul anodic 12 și cel catodic 13, supapa 14 reglată cu ajutorul mecanismului de executare 15, supapa 16 reglată cu ajutorul mecanismului de executare 17, conducta cu senzorul de pH 18 în capacitatea 19, amplificatorul sumat 20, amplificatoarele 21 și 22, reglatoarele 23 și 24, supapele 25, 26 și 27, redresorul 28.

În celula 1 separată prin membranele schimbului ionic 2 de electrolitul prelucrat 3 în capacitatea 4, cu ajutorul pompei 5, circulă încontinuu soluția suplimentară de sulfuri de natriu și aluminiu 6, fiind introdusă prin conducta 7 de la capătul celulei 1 și scoasă din ea prin conducta 8, pătrunzând apoi în filtrul 9 cu încărcătură plutitoare granulată, cu senzorul de pH 10, apoi în electrolizorul cu diafragmă 11, separându-se în două fluxuri (în spațiul anodic 12 și cel catodic 13), după care catolitul trece prin supapa 14, care este reglată cu ajutorul mecanismului de executare 15, iar anolitul trecând prin supapa 16 reglată cu ajutorul mecanismului de executare 17, se evacuează prin conducta cu senzorul de pH 18 în capacitatea 19.

25 În calitate de membrane ale schimbului ionic 2 se folosesc membranele schimbului cationic de timpul MK-41JI (pe baza de lavsan) sau diafragme inerte din material hidrofobizant.

În calitate de filtru 9 se utilizează filtrul cu încărcătură plutitoare de propilen expandat. Electrolizorul cu diafragmă 11 poate include în calitate de anod titanul placat cu dioxid de ruteniu, iar în calitate de catod – inoxul.

30 Semnalele electrice de la senzorul de pH 10, care caracterizează pH-ul amestecului circulant, care necesită o corectare în limitele 3,5...4,5, precum și amestecul din rezultatul corecției electrochimice a pH-ului care are loc în electrolizorul cu diafragmă 11 și fixate de senzorul de pH 18, ajung la prima și a doua intrare a amplificatorului sumat 20. De la ieșirea amplificatorului 20 se scot semnalele care determină diferența pH-urilor amestecului până și după corectarea pH-ului cu ajutorul electrolizorului cu diafragmă 11, apoi, prin amplificatoarele 21 și 22, semnalul se dă la intrarea în reglatoarele 23 și 24, apoi, împreună cu mecanismele de executare 15 și 17, se reglează supapele 14 și 16. Astfel se asigură delimitarea în amplificatorul sumat 20 a semnalelor de intrare care caracterizează diferența pH-urilor, a celui fixat de senzori 10 și cel al amestecului cu pH-ul corectat fixat de senzorul 19, în scopul reglării închiderii și deschiderii supapelor 14 și 16.

40 Conectarea sistemului automat de reglare a procesului de regenerare a electroliților cromati, conform unui ciclu urgentat, include determinarea preliminară a pH-ului soluției suplimentare închizând supapele 25 și 26 și deschizând supapa 27. După înregistrarea unui pH determinat, se conectează sistemul automat de reglare conform procedurii propus. Totodată cu redresorul 28 care alimentează și electrolizorul cu diafragmă 11, se efectuează prelucrarea electrolitului cromat cu suprafața anodică mărită, pentru a asigura cu ajutorul electrolizei trecerea maximă pe anodi a ionilor de crom (III), până la starea cu valența VI, în scopul micșorării probabilității sedimentării lor în celula 1 și a pierderilor necontrolate de crom.

45 Densitatea curentului la electrolizorul cu diafragmă este de 3,0...5,0 A/dm² și se menține constant pe parcursul electrolizei. Reglarea nivelului bazic a amestecului suplimentar se obține numai prin deschiderea sau închiderea supapelor 14 și 16.

50 A fost determinat experimental că condițiile optimele pentru extragerea fierului (III) cu concentrația 0,5...25 g/l din electrolit sunt în limitele de la valoarea pH-ului 2,3 până la 4,1, iar pH-ul pentru hidratarea ionilor de Cr (III) se află în limitele 4,9...6,8. La un pH mai mic decât 2,3 nu se atinge un nivel suficient de extragere a fierului din electrolit din cauza sedimentării lui incomplete, iar la sporirea pH-ului peste 4,9, cromul începe să se sedimenteze în hidrat de oxid de crom, ceea ce conduce la pierderi necontrolate de crom din electrolit. De aceea este stabilită limita maximală a pH-ului soluției suplimentare de sulfură de natriu și aluminiu – pH=4,5. Condițiile optimele de regenerare asigură extragerea completă a fierului (III) din electrolit prin metodele fără reagenți, fără a micșora concentrația de crom din electrolit. Pe parcursul electrolizei (20 de ore), la valoarea densității curentului de 2 A/dm² concentrația ionilor de Fe(III) scade de la 25 g/l până la 0,6 g/l, iar la valoarea densității curentului de 5 A/dm², respectiv, până la 0,5 g/l. Astfel, s-a determinat că cheltuielile

MD 2504 F1 2004.07.31

5

specifice de energie sunt respectiv 500 și 640 kW oră/m³ de electrolit regenerat. Concentrația reziduală a ionilor de Fe(III) până la 1 g/l nu influențează asupra electrolitului cromat și asupra calității acoperirilor de crom, de aceea extragerea totală este inefficientă.

5 Utilizarea procedurii propusă asigură un termen mai îndelungat de utilizare a electrolitului cromat ce conține substanțe toxice, preîntâmpină, de asemenea, impurificarea mediului ambiant cu aceste substanțe.

10

(57) Revendicări:

15 1. Procedeu de regenerare a electroliților cromati prin reglare automată, care constă în aceea că electrolitul utilizat se supune electrolizei într-un electrolizor divizat de o membrană schimbătoare de cationi în compartimentul catodic și anodic, sedimentării impurităților în compartimentul catodic în formă de hidroxizi și eliminarea lor, **caracterizat prin aceea că** impuritățile se elimină la recircularea catolitului printr-un filtru, iar indicile pH este menținut automat la recirculație în limitele 2,5...4,3, prin corecție electrochimică, la trecerea dirijată a catolitului printr-un compartiment

20 corespunzător al unui electrolizor suplimentar cu diafragmă, pentru care se înregistrează și se compară valorile pH la ieșirea din filtru și electrolizorul suplimentar, totodată, în funcție de diferența dintre valori, se cuplează sau se decuplează alternativ trecerea catolitului printr-un compartiment anodic sau catodic a electrolizorului suplimentar, după care se introduce suplimentar în catolit o soluție conținând sulfat de sodiu 50...70 g/l și sulfat de aluminiu 20...30 g/l.

25 2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în electrolizorul divizat, suprafața anodului este în raport de (2...4):1 cu cea a catodului, iar în electrolizorul suplimentar - de 1:1 corespunzător, electroliza în ultimul desfășurându-se la densitatea curentului de 3...5 A/dm².

30

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 1604749 1990.11.07
2. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е., Очистка сточных вод в процессах обработки металлов, Москва, Металлургия, 1980, с. 148-149

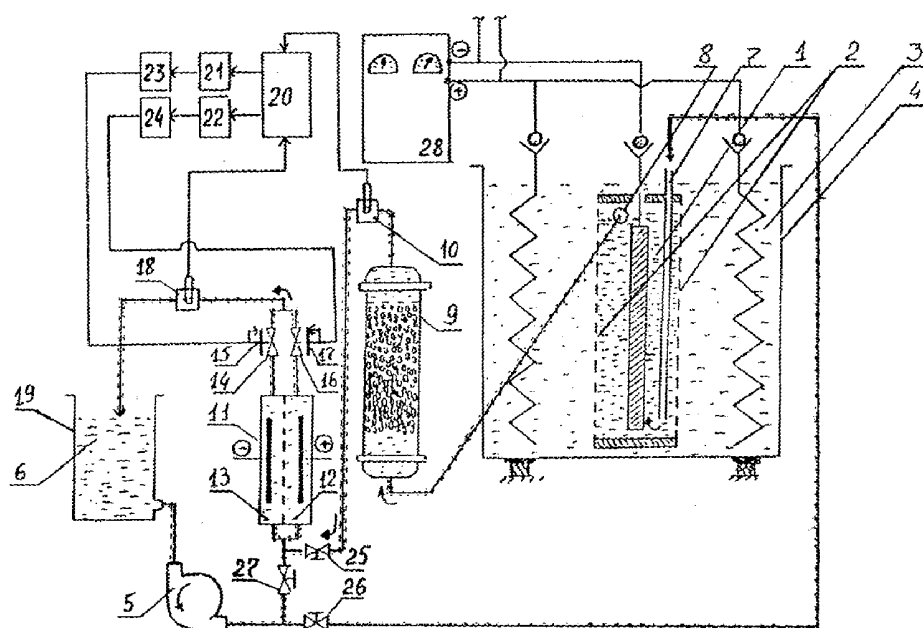
Șef Secție: EGOROVA Tamara

Examinator: IUSTIN Viorel

Redactor: UNGUREANU Mihail

MD 2504 F1 2004.07.31

6



RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0278		
(22) Data depozit: 2002.11.26		
(51) ⁷ : C 25 D 21/18, 3/04 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de regenerare a soluțiilor de electroliți cromați cu reglare automată a procesului. (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : electrolit, electroliză		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7)		
(MD, EA, SU) Au fost consultate ceririle de brevet și brevetele MD, EA, SU în perioada 1994-2002, 1995-2002, 1971-1991		
Int. Cl. ⁷ C 25 D 21/18, 3/04		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. SU 1604749, 1990.11.07	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, 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 cand 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		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2003.10.08
Examinatorul		Iustin Viorel