



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220647

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 25 D 21/18

[22] Přihlášeno 24 04 81
[21] (PV 3073-81)

[40] Zveřejněno 15 09 82

[45] Vydáno 15 12 85

[75]

Autor vynálezu

KLAPKA VLADIMÍR ing. CSc., MATĚJOVSKÝ JOSEF ing., FAJKUS
JAROMÍR ing., PRAHA

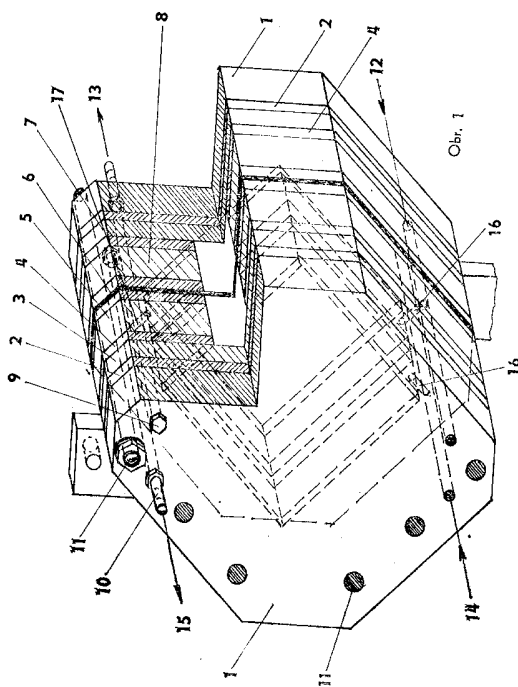
[54] Zařízení na odstraňování nadbytečného trojmocného chromu z chromovacích lázní

1

2

Vynález se týká galvanického chromování a řeší zařízení na odstraňování trojmocného chromu z chromovacích lázní. Zařízení podle vynálezu sestává z nejméně dvou čelních desek opatřených na protilehlých vnitřních stranách elektrodami, mezi nimiž je umístěna kationtově selektivní membrána a mezi ní a elektrodami jsou umístěny rámové komůrkové desky, které jsou opatřeny v dolní části přívody elektrolytu a v horní části odvody elektrolytu. Anoda je s výhodou provedena z olova, elektrody mohou být od sebe vzdáleny od 3 do 100 mm, nejlépe od 10 do 15 mm. Pro dosažení vyšších výkonů je možno seřadit více těchto zařízení za sebou; proud se pak přivádí pouze do krajních elektrod, vnitřní elektrody mají bipolární funkci a mohou být provedeny z dvojkovu.

Vynález je možno využívat ve všech oborech národního hospodářství, kde se provádí galvanické chromování.



Vynález se týká zařízení na odstraňování nadbytečného trojmocného chromu z galvanických chromovacích lázní.

V galvanických lázních na vylučování chromu, založených na kysličníku chromovém a katalyzátoru, dochází na katodě kromě redukce šestimocného chromu na nulmocný a vývoje vodíku též ve značné míře k redukci na chrom trojmocný. Na anodě naopak, vedle vývoje kyslíku, je trojmocný chrom oxidován zpět do šestimocné formy. Pro úspěšné vylučování chromu je nutná přítomnost určitého množství trojmocného chromu v lázni, jeho nadbytek však vadí.

Pro rovnováhu je nutné, aby množství chromu vznikající na katodě bylo právě kompenzováno úbytkem oxidací na anodě. Proto musí být splněn vhodný poměr dílčích proudů obou reakcí, což nebývá v praxi vždy možné, takže se trojmocný chrom v lázni začne hromadit. Jeho nadbytek se musí odstranit, což se může provést výměnou adsorpcí na ionexech. Vznikající eluáty však obsahují škodlivé látky a musí být složitým způsobem zneškodňovány, při čemž vzniknou mimo jiné i kaly, jejichž depozice na skládky je spojena se značnými potížemi. Trojmocný chrom takto odstraněný z lázně je pro další výrobu ztracen.

Jiný způsob odstranění trojmocného chromu z chromovací lázně spočívá na anodické oxidaci, která je známa z provozu lázně. Jejím využití pro cílevědomé odstraňování trojmocného chromu brání současný průběh katodové reakce, kterou při běžném uspořádání elektrolyzéry trojmocný chrom v témže roztoku opět vzniká. Proto se podle US patentu 3 616 304 použijí pro kátu kovy s nízkým předpětím vodíku. Redukce šestimocného chromu je potlačena a vyvíjí se pouze vodík. Nevýhodou ovšem je, že katody musí být z kovů skupiny platiny a jsou tudíž velmi nákladné.

Jiný způsob potlačení nepříznivého vlivu současného průběhu katodové reakce spočívá v oddělení katodového prostoru od anodového diafragmu. Materiál diafragmy bývá průlinčitá keramická přepážka nebo porézní přepážka z umělých hmot, např. PVC. Žádný z používaných materiálů však neodděluje kapalinu v katodovém prostoru od anodového prostoru tak, aby nedocházelo k mísení obou roztoků.

Kromě toho migrací iontů v elektrickém poli přecházejí anionty z katodového prostoru do anodového a znečišťují vlastní lázně. Pokud se v katodovém prostoru použije též chromovací lázeň, dochází k její rychlé redukci a vzniklou kapalinu je nutno v další operaci podrobit oxidaci, jak je popsáno v NSR DOS č. 2 404 558. Skutečný výtěžek oxidace je pak velmi malý nebo nulový. Také volba nevhodných podmínek účinnost procesu často velmi snižuje.

Nedostatky známého stavu techniky se odstraňují zařízením na odstraňování nad-

bytečného trojmocného chromu z chromovacích lázní podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává nejméně ze dvou čelních desek opatřených na protilehlých vnitřních stranách elektrodami, mezi nimiž je umístěna kationtově selektivní membrána, přičemž mezi touto kationtově selektivní membránou a elektrodami jsou umístěny rámové komůrkové desky. Vnitřní výřezy komůrkových desek, které mají s výhodou čtyřúhelníkový tvar se svisle orientovanými vrcholy, tvoří komůrku.

Šikmá plocha horní části komůrky usnadňuje odchod plynů, které při elektrolyze vznikají, spolu s odcházející kapalinou. Rámové komůrkové desky jsou opatřeny v dolní části přírůdky elektrolytu a v horní části odvody elektrolytu. Pro výtěžnost anodické reakce je rozhodující i materiál anody, který se nepřímo účastní anodické reakce. Nejvhodnější materiál byl nalezen v čistém olovu nebo jeho slitinách s malým množstvím legujících kovů. Silně legované olovo, nerez nebo platina se pro materiál anody neosvědčily.

Pro výkon zařízení podle vynálezu je rozhodující plocha elektrod. Naproti tomu, objem elektrolytu mezi elektrodami nemá podstatný vliv a může být výrazně zmenšen ve srovnání s vanami obvyklými při galvanickém pokovování. Elektrody mohou být k sobě přiblíženy až do té míry, aby mohly volně unikat plyny vznikající při elektrolyze hlavně na katodě. Jejich úniku navíc pomůže přiměřeně rychlý pohyb elektrolytu podél elektrod, takže vznikající bubliny jsou s elektrolytem odnášeny do prostoru mimo zařízení. Podle vynálezu mohou být elektrody od sebe vzdáleny od 3 do 100 milimetrů, přičemž nejvýhodnější byla shledána vzdálenost od 10 do 15 mm. Přiblížení elektrod dovolí podstatné zmenšení rozměrů zařízení podle vynálezu ve srovnání s jinými zařízeními, obvyklými v galvanotechnice. Jestliže se u těchto zařízení dosahuje poměru plochy elektrod ku objemu lázně 0,05 až 0,2 dm²/l, je u zařízení podle vynálezu dosahováno poměru 5 až 20 dm²/l.

To naznačuje možnost zmenšení objemu asi o dva řády. Proudová hustota na anodě se volí v rozmezí od 10 do 5000 A/m², s výhodou od 100 do 200 A/m². Poněvadž oxidace trojmocného chromu z lázně probíhá s vysokým vnitřním využitím proudu pouze při malých proudových hustotách, je pro dosažení vyšších výkonů nutno zvětšit anodovou plochu, čehož se dosáhne seřazením více zařízení podle vynálezu za sebou. Proud se přivádí pouze do krajních elektrod, vnitřní elektrody, které současně oddělují jednotlivé jednotky, mají bipolární funkci, přičemž polarita závisí na tom, zda se jejich povrch stýká s chromovací lázní nebo s pomocným elektrolytem. Pro dosažení maximální hospodárnosti provozu mohou být provedeny z dvojkovu.

Kationtově selektivní membrána, oddělující oba roztoky, zabraňuje průniku aniontů z pomocného roztoku do lázně nebo naopak. Procházejí jí pouze kationty ve směru spádu elektrického potenciálu, tj. směrem ke katodě. Jejich množství je úměrné procházejícímu náboji, jinak se při převodu uplatňují též koncentrace a pohyblivosti jednotlivých kationtů. Do katodového prostoru je převáděn hlavně vodíkový ion a v malém množství i ionty všech dalších kovů přítomných v lázni, čímž je lázeň dále zbarvována nečistot. Podíl a účinnost tohoto čištění lázně od ostatních kovů migrací je sice jen poměrně malý, představuje však zlepšené využití proudu spotřebovaného na odstranění trojmocného chromu o 5 až 10 %. Hlavní účinek způsobu spočívá v anodické oxidaci.

Oddělení katodické reakce do zvláštního prostoru umožňuje zvolit pro anodickou oxidaci optimální podmínky bez ohledu na katodické děje. Výťažnost anodické reakce závisí na řadě faktorů, z nichž nejdůležitější je proudová hustota. Ta musí být pouze nízká, se zvyšováním výťažnost klesá.

Vynález je blíže vysvětlen na příkladech jeho konkrétního provedení pomocí popisu výkresů, kde na obr. 1 je schematicky uveden příklad konstrukčního řešení zařízení podle vynálezu. Skládá se z čelních desek **1**, rámových komůrkových desek **5** a **8** a elektrod **3** a **7**. Mezi všemi díly je těsnění **2**, **4**, které z obou stran utěsňuje jednotlivé díly i iontově selektivní membránu **6**. Celek je stažen stahovacími šrouby **11** s maticí, aby nedocházelo k úniku nebo vzájemnému prolínání lázní a kyseliny sírové. Desky a těsnění jsou opatřeny otvory, které při seřazení jednotlivých dílů za sebou vytvoří přívodní a odvodní potrubí **12** a **13** pro kyselinu nebo přívodní a odvodní potrubí **14** a **15** pro lázeň. Čelní desky **1** jsou opatřeny nátrubky **10** nebo záslepkami **9**, které konec potrubí uzavírají a usměrňují tok kapaliny.

Rámové komůrkové desky **5** a **8** mají kromě tohoto systému otvorů tvořících přívodní a odvodní potrubí **12**, **13**, **14**, **15** otvory **16** a **17** spojující vlastní komůrku s tímto potrubím. Tudy přitéká elektrolyt nebo kyselina do příslušných komůrek a po průchodu jimi odchází opět z jednotky ven. Vlastní komůrka v komůrkových deskách je čtvercového nebo kosočtvercového průřezu. Je orientována vrcholy čtverce svisle. V dolním rohu jsou přívodní otvory **16**, nahoře je odvod **17**. Šikmá plocha horní části komůrky

usnadňuje odchod plynů, které při elektrolýze vznikají, spolu s odcházející kapalinou a umožňuje tak dokonalé zaplnění všech komůrek.

Elektrody jsou vzhledem k rozdílnosti katodické a anodické reakce označeny dvěma čísly. Tvarově jsou stejné, materiál pro každou však může být odlišný. Anoda **3** je u tohoto provedení vynálezu olověná. Katoda **7** může být ze stejného materiálu s nevýhodou vysokého přepětí vodíku a tím nutnosti vyššího napětí k elektrolýze. To je možno snížit zhotovením katody, např. z niklu místo z olova.

Zařízení pracuje takto: Vtokovými otvory **12** a **14** se přivádí 10% kyselina sírová a chromovací lázeň. Obě kapaliny naplní příslušné komůrky v zařízení, přičemž každá kapalina se z jedné strany dotýká kationtově selektivní membrány **6**. Po průchodu komůrkami odtékají kapaliny výtoky **13** a **15**. Elektrodami **3** a **7** se přivádí do obou kapalin elektrický proud, elektroda **3** je zapojena jako anoda, elektroda **7** jako katoda. Při proudové hustotě 100 A/m² probíhá na olověné anodě oxidace trojmocného chromu z lázně na šestimocný s 80 až 90% proudovým výtěžkem, zbytek proudu odpadá na vývoj kyslíku. Na niklové katodě se vyvíjí vodík. Vznikající plyny stoupají v komůrkách vzhůru a jsou odnášeny protékající kapalinou výtoky **13** a **15** mimo vlastní jednotku.

Poněvadž oxidace trojmocného chromu z lázně probíhá s vysokým využitím proudu pouze při malých proudových hustotách, je pro dosažení vyšších výkonů nutno zvětšit anodovou plochu. Dosáhne se toho seřazením více jednotlivých zařízení podle vynálezu těsně za sebou, jak schematicky ukazuje obr. 2. Proud se přivádí pouze do krajních elektrod, vnitřní elektrody, které současně oddělují jednotlivé dílčí jednotky, fungují jako bipolární. Vzhledem k rozdílné polaritě jednotlivých stran mohou pro dosažení maximální hospodárnosti provozu být tyto elektrody provedeny z dvojkovu, lázeň i kyselina sírová se do takového zařízení přivádí z hlavního nátoku paralelně do všech anodových, resp. katodových prostorů. Kombinace sériového elektrického zapojení jednotlivých zařízení s paralelním rozdělením toku elektrolytů zajišťuje optimální podmínky pro provádění celého procesu.

Vynález je možno využívat ve všech oborech, kde se provádí galvanické chromování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Zařízení na odstraňování nadbytečného trojmocného chromu z chromovacích lázní vyznačující se tím, že sestává nejméně ze dvou čelních desek (1) opatřených na protilehlých vnitřních stranách elektrodami (3, 7), mezi nimiž je umístěna kationtově selektivní membrána (6), přičemž mezi touto kationtově selektivní membránou (6) a elektrodami jsou umístěny rámové komůrkové desky (5, 8), opatřené vnitřními výřezy.

2. Zařízení podle bodu 1, vyznačující se tím, že vnitřní výřezy rámových komůrkových desek (5, 8) mají tvar čtyřúhelníků, jejichž vrcholy jsou orientovány svisle.

3. Zařízení podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že rámové komůrkové desky (5, 8) jsou v dolní části opatřeny přívody (12, 14, 16) elektrolytu a v horní části odvody (13, 15, 17) elektrolytu.

4. Zařízení podle bodů 1 až 3 vyznačující

se tím, že anoda (3) je vytvořena z olova nebo jeho slitin.

5. Zařízení podle bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že elektrody (3, 7) jsou od sebe vzdáleny od 3 do 100 mm, s výhodou od 10 do 15 mm.

6. Zařízení podle bodů 1 až 5 vyznačující se tím, že proudová hustota na anodě činí 10 až 5000 A/m², s výhodou 100 až 200 A/m².

7. Zařízení podle bodů 1 až 6 vyznačující se tím, že sestává z nejméně dvou za sebou umístěných jednotek.

8. Zařízení podle bodu 7 vyznačující se tím, že elektrody (3, 7) vnitřních jednotek mají bipolární funkci.

9. Zařízení podle bodů 7 a 8 vyznačující se tím, že bipolárně zapojené elektrody (3, 7) jsou provedeny z dvojkovu.

2 listy výkresů

