



(51) МПК  
*C25D 21/16* (2006.01)  
*C02F 1/46* (2006.01)  
*C02F 103/16* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011131512/02, 28.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 28.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.07.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2013 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 10.05.2013 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: KRUGLIKOV S.S. Removal of metal cations from chromate-based solutions by membrane electrolysis. Metal Finishing, volume 107, lessue 11, November 2009, p.p.13-15. RU 2075448 C1, 20.03.1997. SU 1361110 A1, 23.12.1987. JP 63076884 A, 07.04.1988.

Адрес для переписки:

125047, Москва, Миусская пл., 9, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), помощнику ректора А.Ф. Губину

(72) Автор(ы):

Кругликов Сергей Сергеевич (RU),  
 Петров Юрий Викторович (RU),  
 Андрианова Наталья Анатольевна (RU),  
 Бугуславская Екатерина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация, от имени которой выступает МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (МИНПРОМТОРГ РОССИИ) (RU)

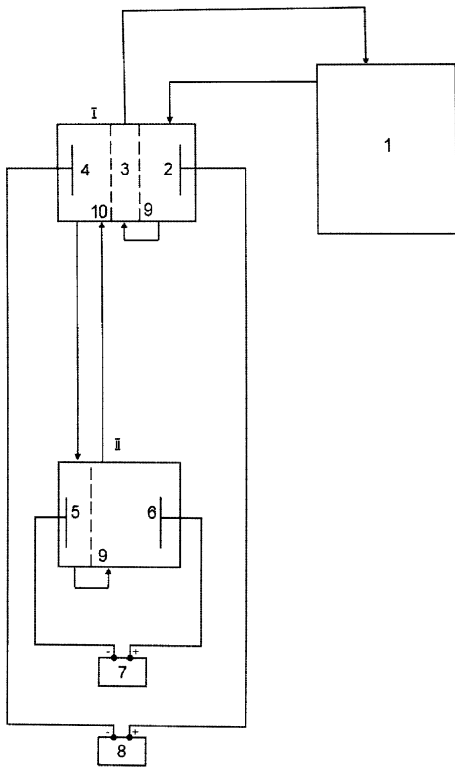
**(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРА ЧЕРНОГО ХРОМАТИРОВАНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам электрохимической регенерации растворов пассивирования цинковых покрытий и может быть использовано на участке черного хромирования в растворах, содержащих ионы серебра. Способ заключается в анодной обработке раствора черного хромирования последовательно в анодной и средней камерах трехкамерного электролизера с анионообменной и катионообменной камерами, в ходе которой из раствора удаляются ионы цинка, ионы трехвалентного хрома окисляются в хромат, а раствор возвращают в ванну хромирования. Катодит на основе раствора серной кислоты

циркулирует между катодной камерой трехкамерного электролизера, катодной и анодной камерами двухкамерного электролизера с анионообменной мембраной, где из него отдельно извлекаются ионы цинка и серебра, причем порошкообразный осадок серебра, выделившийся на катоде трехкамерного электролизера, снимают с его поверхности, растворяют в азотной кислоте и возвращают в ванну хромирования, а цинк, выделившийся на катоде двухкамерного электролизера, периодически снимают с его поверхности. Способ обеспечивает циркуляцию хрома и серебра в замкнутом технологическом цикле при отсутствии каких-либо потерь и образования отходов. 1 ил., 3 пр.

RU 2 4 8 1 4 2 4 C 2



RU 2 4 8 1 4 2 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C25D 21/16* (2006.01)  
*C02F 1/46* (2006.01)  
*C02F 103/16* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011131512/02, 28.07.2011**

(24) Effective date for property rights:  
**28.07.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **28.07.2011**

(43) Application published: **10.02.2013 Bull. 4**

(45) Date of publication: **10.05.2013 Bull. 13**

Mail address:

**125047, Moskva, Miusskaja pl., 9, Rossijskij  
khimiko-tehnologicheskij universitet imeni D.I.  
Mendeleeva (RKhTU im. D.I. Mendeleeva),  
pomoshchniku rektora A.F. Gubinu**

(72) Inventor(s):

**Kruglikov Sergej Sergeevich (RU),  
Petrov Jurij Viktorovich (RU),  
Andrianova Natal'ja Anatol'evna (RU),  
Buguslavskaja Ekaterina Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj  
vystupaet MINISTERSTVO  
PROMYShLENNOSTI I TORGOVLI  
ROSSIJSKOJ FEDERATsII (MINPROMTORG  
ROSSII) (RU)**

**(54) METHOD OF REGENERATING SOLUTION FROM BLACK CHROMATING OF ZINC COATS**

(57) Abstract:

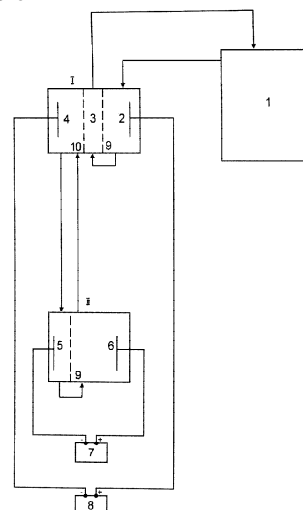
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves anodic treatment of a black chromating solution successively in an anode chamber and a middle chamber of a three-chamber electrolysis cell with anion-exchange and cation-exchange chambers, during which zinc ions are removed from the solution, trivalent chromium ions are oxidised to chromate and the solution is returned into the chromating bath. A catholyte based on sulphuric acid solution circulates between the cathode chamber of the three-chamber electrolysis cell, the cathode and anode chambers of the two-chamber electrolysis cell with an anion-exchange membrane, from where zinc and silver ions are separately extracted, wherein a powdered silver residue released on the cathode of the three-chamber electrolysis cell is removed from its surface, dissolved in nitric acid and returned into the chromating bath, and zinc released on the cathode of the two-chamber electrolysis cell is periodically

removed from its surface.

EFFECT: method enables circulation of chromium and silver in a closed process cycle without any loss and formation of wastes.

1 dwg, 3 ex



Изобретение относится к гальванотехнике, конкретно к способам регенерации раствора черного хроматирования цинковых покрытий, применяемого в промышленности для получения блестящих черных хроматных пленок, обладающих очень высокой коррозионной стойкостью. Ввиду высокой стоимости этого раствора и короткого срока службы необходима его регенерация.

Известен способ регенерации хроматных растворов путем электрохимического переноса содержащихся в них катионов металлов через мембрану из хроматного раствора, находящегося в анодной камере двухкамерного электролизера, в катодную камеру, содержащую раствор серной кислоты [JP 63076884, оп. 07.04.1988].

Наиболее близким по решаемой задаче и технической сущности является способ [Sergey S.Kruglikov, «Removal of Metal Cations from Chromate-based Solutions», журнал «Metal Finishing», 2009, т.107, №11, стр.13-15] регенерации хроматных растворов с помощью двухкамерного электролизера, в котором анодная камера с анодом и катодная камера с катодом разделены катионообменной мембраной. Регенерируемый раствор подается в анодную часть электролизера, а в катодную - вспомогательный раствор. При пропускании тока все виды катионов, присутствующие в регенерируемом растворе - анолите, а именно катионы трехвалентного хрома, водорода, сопутствующих катионов металлов переносятся через катионообменную мембрану в католит. Поэтому значительная доля катионов трехвалентного хрома не будет участвовать в реакции окисления на аноде и регенерироваться до шестивалентного состояния, превращаясь в хромат-ион, а будет потеряна для регенерации. Эта часть ионов хрома превратится в жидкий отход - отработанный католит или в твердый отход - смешанный осадок всех металлов, катионы которых присутствовали в регенерируемом растворе и перешедшие через мембрану в католит вместе с катионами водорода и трехвалентного хрома.

Применительно к конкретному раствору черного хроматирования - это потери не только трехвалентного хрома, но и серебра, катионы которых переходят вместе с катионами цинка через катионообменную мембрану из регенерируемого раствора - анолита в католит, где ионы трехвалентного хрома восстанавливаются до двухвалентного и разряжаются на катоде вместе с ионами цинка и серебра, образуя смешанный осадок, содержащий все три металла.

Технической задачей предлагаемого изобретения является устранение потерь серебра и трехвалентного хрома, ионы которых в процессе регенерации переходят в катодную камеру.

В предлагаемом изобретении поставленная задача решается тем, что (см. чертеж) регенерируемый раствор черного хроматирования из ванны хроматирования (1) сначала поступает в анодную камеру (2) трехкамерного электролизера (I) с катионообменной (10) и анионообменной (9) мембранами, в которой находится платинированный ниобиевый анод, затем проходит через среднюю камеру (3) этого же электролизера, отделенную от анодной камеры (2) анионообменной мембраной (9) и от катодной камеры (4) - катионообменной мембраной (10) и затем возвращается в ванну хроматирования (1), причем раствор в катодной камере (4), в которой находится катод из нержавеющей стали, содержит серную кислоту 5-15 г/л и сульфат цинка и циркулирует между катодной камерой (4) трехкамерного электролизера, катодной камерой (5) двухкамерного электролизера (II), содержащей серную кислоту 0,5-1,5 г/л, с катодом из нержавеющей стали и анодной камерой (6) двухкамерного электролизера (II), содержащей серную кислоту с анодом из платинированного ниобия, отделенной от катодной камеры (5) анионообменной

5 мембраной (9), причем на катоде трехкамерного электролизера (I) при плотности тока 0,1-0,5 А/дм<sup>2</sup> осаждается порошок металлического серебра, который периодически снимают с катода, растворяют в азотной кислоте и возвращают в ванну черного хроматирования (1), а металлический цинк, выделившийся на катоде  
5 двухкамерного электролизера (II) при плотности тока 2-5 А/дм<sup>2</sup>, периодически снимают с его поверхности.

10 В известном способе - прототипе, где применяют двухкамерный электролизер, процесс регенерации хромата за счет окисления ионов трехвалентного хрома на аноде сопровождается потерей части этих ионов за счет переноса их через мембрану в  
10 катодную камеру, где они образуют смешанный катодный осадок тройного сплава цинк-хром-серебро.

15 В предлагаемом способе обеспечена 100%-ная регенерация трехвалентного хрома в хромат, так как, с одной стороны, анионообменная мембрана (9) не пропускает катионы трехвалентного хрома из анодной камеры (2) в среднюю (3), а с другой -  
15 количество электричества, пропускаемое через регенерируемый раствор во время его пребывания сначала в анодной (2), а затем в катодной (4) камерах и необходимое для требуемого снижения содержания в нем ионов цинка, всегда более чем достаточно для  
20 полного анодного окисления в хромат всего содержащегося в растворе трехвалентного хрома.

25 В предлагаемом способе создан второй вспомогательный замкнутый цикл циркуляции католита, включающий катодную камеру (4) трехкамерного электролизера (I), в которую через катионообменную мембрану переходят из  
25 регенерируемого раствора ионы серебра, разряжающиеся на катоде, и ионы цинка, накапливающиеся в растворе. Вспомогательный цикл включает также катодную камеру (5) вспомогательного двухкамерного электролизера (II) с анионообменной мембраной (9), через которую ионы сульфата переходят в анодную камеру (6), а  
30 оставшиеся ионы цинка разряжаются на катоде, и анодную камеру (6), в которой накапливаются ионы сульфата в виде серной кислоты, возвращающейся в катодную (4) трехкамерного электролизера (I).

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

#### 35 ПРИМЕР 1.

40 Из ванны черного хроматирования (1) в анодную камеру (2) трехкамерного электролизера (I) поступает на регенерацию 2 л/час раствора, содержащего 5 г/л ионов цинка, 3 г/л ионов трехвалентного хрома, 10 г/л хромового ангидрида и 0,8 г/л ионов серебра. В анодной камере (2) все содержавшиеся в растворе ионы трехвалентного хрома окислились на платинированном ниобиевом аноде в хромовую кислоту, так как  
40 анионообменная мембрана, отделяющая анодную камеру от средней (3), устраняет потери трехвалентного хрома за счет их переноса из анодной камеры в среднюю, а из последней - в катодную камеру. Во время пребывания раствора в средней камере из него удаляются ионы цинка и ионы серебра за счет их переноса через  
45 катионообменную мембрану в катодную камеру (4) с катодом из нержавеющей стали. Из средней камеры (3) раствор, содержащий 1 г/л ионов цинка, 15 г/л хромового ангидрида и 0,2 г/л ионов серебра, возвращается в ванну черного хроматирования (1). Ионы серебра, перешедшие из средней камеры в катодную через катионообменную  
50 мембрану, разряжаются на катоде, образуя 1,2 г порошкообразного осадка серебра, который после растворения в азотной кислоте возвращается в ванну черного хроматирования. Раствор в катодной камере (4), содержащий 5 г/л серной кислоты и 13 г/л ионов цинка, циркулирует между катодной камерой (4) трехкамерного

электролизера (I), катодной (5) и анодной (6) камерами двухкамерного электролизера (II). В катодной камере (5), содержащей 0.5 г/л серной кислоты, на катоде из нержавеющей стали осаждается 8 г металлического цинка и в результате этого содержание его ионов в камерах (5) и (6) снизилось до 5 г/л, а содержание серной кислоты в анодной камере (6) возросло до 10 г/л. Для проведения процесса регенерации через электролизер (I) пропускали ток 40 А от выпрямителя 8, а через электролизер (II) - ток 15 А от выпрямителя 7. Катодная плотность тока на катодах: в камере (4) - 0,1 А/дм<sup>2</sup>, в камере (5) - 2 А/дм<sup>2</sup>.

#### ПРИМЕР 2.

Из ванны черного хроматирования (1) в анодную камеру (2) трехкамерного электролизера (I) поступает на регенерацию 2 л/час раствора, содержащего 10 г/л ионов цинка, 7 г/л ионов трехвалентного хрома, 20 г/л хромового ангидрида и 1 г/л ионов серебра. В анодной камере (2) трехвалентный хром полностью окислился в хромовую кислоту, а во время пребывания его в средней камере (3) из него перешли в катодную камеру ионы цинка и серебра. Из средней камеры (3) в ванну черного хроматирования возвращается раствор, содержащий 2 г/л ионов цинка, 33 г/л хромового ангидрида и 0,3 г/л ионов серебра. На катоде получен порошок серебра 1,4 г, который был растворен в азотной кислоте и в виде раствора возвращен в ванну черного хроматирования. В это же время на катоде двухкамерного электролизера (II) выделилось 16 г металлического цинка, а концентрация его ионов в камерах (5) и (6) составила 4 г/л, в камере (4) 20 г/л, а концентрация серной кислоты в камере (4) - 10 г/л, камере (5) - 1 г/л, в камере (6) - 15 г/л. Для проведения процесса регенерации через электролизер (I) пропускали ток 80 А и через электролизер (II) - 30 А. Катодная плотность тока: в камере (4) - 0,2 А/дм<sup>2</sup>, в камере (5) - 3 А/дм<sup>2</sup>.

#### ПРИМЕР 3.

Из ванны черного хроматирования (1) в анодную камеру (2) трехкамерного электролизера (I) поступает на регенерацию 2 л/час раствора, содержащего 20 г/л цинка, 14 г/л трехвалентного хрома, 30 г/л хромового ангидрида и 1,2 г/л серебра. В анодной камере трехвалентный хром полностью окислился в хромовую кислоту, а во время его пребывания в средней камере из него перешли в катодную камеру ионы цинка и серебра. Из средней камеры (3) в ванну черного хроматирования возвращается раствор, содержащий 5 г/л ионов цинка, 50 г/л хромового ангидрида и 0,4 г/л ионов серебра. На катоде получен порошок серебра 1,6 г, растворенный в азотной кислоте и возвращенный в ванну черного хроматирования. В это же время на катоде двухкамерного электролизера (II) выделилось 30 г металлического цинка, а концентрация его ионов в камерах (5) и (6) составила 3 г/л, а концентрация серной кислоты в камере (4) - 15 г/л, камере (5) - 1,5 г/л, в камере (6) - 25 г/л. Для проведения процесса регенерации через электролизер (I) пропускали ток 150 А и через электролизер (II) - 50 А. Катодная плотность тока: в камере (4) - 0,5 А/дм<sup>2</sup>, в камере (5) - 5 А/дм<sup>2</sup>.

Как видно из приведенных примеров, в предлагаемом способе в отличие от способа, описанного в прототипе:

1. Полностью устранены потери серебра и обеспечена 100%-ная циркуляция его в замкнутом технологическом цикле.

2. Полностью устранены потери хрома путем предотвращения миграции ионов трехвалентного хрома в процессе их анодного окисления в хромат.

3. Устранено образование твердых отходов, которые образуются в катодной камере в результате постепенного повышения рН католита в процессе электролиза и

представляют собой смешанный осадок цинка, хрома и серебра, а также жидких отходов - отработанного католита, представляющего собой смесь серной кислоты и сульфатов цинка и двух- и трехвалентного хрома и образующийся в том случае, если в процессе электролиза искусственно поддерживают низкое значение pH ( $pH < 0-1$ ) путем периодического добавления кислоты. Металлический цинк осаждается на катоде в двухкамерном электролизере при плотности тока  $2-5 \text{ A/дм}^2$  и концентрации серной кислоты  $0,5-1,5 \text{ г/л}$  и может быть возвращен в технологический цикл как анодный материал для операции цинкования. Раздельное осаждение серебра на катоде трехкамерного электролизера обеспечивает сочетание низкой катодной плотности тока  $0,1-0,5 \text{ A/дм}^2$  и присутствия серной кислоты в количестве  $5-10 \text{ г/л}$ .

#### Формула изобретения

Способ регенерации раствора черного хромирования цинкового покрытия, содержащего ионы цинка, ионы трехвалентного хрома, хромовый ангидрид и ионы серебра при помощи электролиза с использованием двух- и трехкамерного электролизеров, отличающийся тем, что регенерируемый раствор подвергают анодной обработке последовательно в анодной и средней камерах трехкамерного электролизера, причем в анодной камере расположены платинированный ниобиевый анод, катионообменная и анионообменная мембраны, а средняя камера отделена от анодной камеры анионообменной мембраной и от катодной камеры - катионообменной мембраной, в ходе обработки из регенерируемого раствора удаляют ионы цинка, ионы трехвалентного хрома окисляют в хромат, после чего упомянутый раствор возвращают в ванну хромирования, при этом обеспечивают циркуляцию католита - раствора, содержащего  $5-15 \text{ г/л}$  серной кислоты и сульфат цинка, между катодной камерой трехкамерного электролизера, снабженной катодом из нержавеющей стали, катодной камерой двухкамерного электролизера, снабженной катодом из нержавеющей стали, и анодной камерой двухкамерного электролизера, снабженной анодом из платинированного ниобия, отделенной от катодной камеры анионообменной мембраной, причем на катоде трехкамерного электролизера при плотности тока  $0,1-0,5 \text{ A/дм}^2$  выделяют порошок металлического серебра, который периодически снимают с катода, растворяют в азотной кислоте и возвращают в ванну хромирования, а металлический цинк, выделившийся на катоде двухкамерного электролизера при плотности тока  $2-5 \text{ A/дм}^2$ , периодически снимают с его поверхности.