

Экологические, технологические и экономические аспекты замены шестивалентных растворов хроматирование (пассивирования)

Известно, что соединения шестивалентного хрома, присутствующие в конверсионных хроматных пленках весьма токсичны и являются канцерогенами. Это послужило запретом их применения в автомобилестроении при финишной обработке цинковых покрытий и алюминия. Директива комиссии Европейского Сообщества №2002/525/ предусматривает с 2007 года полный запрет применения шестивалентного хрома в автомобиле. Ведущие автомобильные фирмы объявили о намерениях досрочного выполнения данной директивы, для чего разработаны корпоративные стандарты и нормативные документы, регламентирующие технические требования к цинковым покрытиям, не содержащим шестивалентного хрома в конверсионных пленках. В настоящее время имеется ряд зарубежных и отечественных разработок альтернативных конверсионных покрытий на основе соединений трехвалентного хрома. В отечественной практике их внедрение сдерживается недостаточной технико-экономической проработкой вопроса и низкой информированностью технологов и руководителей гальванических производств о достижениях в этой области.

В данной работе делается попытка осветить технологические, экологические и экономические аспекты замены шестивалентных хроматных растворов на трехвалентные, которые называют «хромитные». 1. Качество конверсионных пленок и вопросы технологии.

Конверсионные пленки служат прежде всего для защиты от коррозии оцинкованных изделий и их коррозионная стойкость является наиболее ответственной характеристикой. Согласно действующим в автомобильной промышленности стандартам защитные пленки на цинке должны выдерживать не менее 48 часов воздействия влажного 5%-го солевого тумана (ASTM-117B, ГОСТ 9.308-85 метод 1) до появления первых очагов коррозии цинка (белой коррозии).

Коррозионная стойкость традиционных хроматных (Cr^{6+}) пленок хорошо изучена. Например, радужное хроматирование обеспечивает стойкость к солевому туману не менее 200 часов, однако, хроматные пленки резко (в 7-10 раз) теряют свои защитные свойства после нагрева до 150°C , что неприемлемо для деталей, работающих в моторном отсеке и в других горячих точках автомобиля.

Известно также, что коррозионная стойкость хроматных пленок полученных в новом растворе в 2-3 раза выше, чем в «поработавшем». На этот факт мало кто обращает внимания, так как она остается достаточной для обеспечения нормативных требований. Замена же отработанных растворов хроматирования обычно производится после обработки 5-7 квадратных метров цинковой поверхности в 1 литре раствора.

Коррозионная стойкость хромитных (Cr^{3+}) пленок может достигать 120-180 часов, причем она не снижается от термического воздействия до 150°C и мало зависит от старения раствора хромитирования, что является неоспоримыми преимуществами.

В то же время качество хромитных пленок - их коррозионная стойкость и внешний вид - существенно зависят от состава растворов, предлагаемых разработчиками и поставщиками хромитирующих композиций. По внешнему виду хромитные пленки обычно более светлые, чем полученные из шестивалентных хроматных растворов, но есть составы, позволяющие получать радужные пленки, практически не отличимые от традиционных хроматных.

Качество хромитных пленок зависит также от того, в каком электролите нанесено цинковое покрытие. Например, коррозионная стойкость хромитных пленок и их внешний вид, полученные из одного того же раствора хромитирования, может резко различаться на покрытиях, осажденных

из щелочных или из кислых электролитов. Иными словами, растворы на основе трехвалентных соединений хрома более избирательны по отношению к цинкованию, чем растворы шестивалентного хрома. Это обстоятельство позволяет предлагать потребителю тандем «электролит цинкования + раствор хромитирования» для достижения лучших свойств хромитных пленок.

Существенным для качества пленок является время хромитирования. Для получения хромитных пленок нужной толщины и, соответственно хороших защитных свойств, время хромитирования обычно должно быть порядка 1,5-2 минут. В некоторых растворах удается сформировать пленку за 30-60 секунд.

Большее время этой операции создает серьезные затруднения при замене традиционных хроматных растворов на хромитные. В массовом производстве, типичном для автомобильной промышленности, широко используются высокопроизводительные линии цинкования с жестким циклом, где на операцию хроматирования отводится 10-30 секунд. Вписать в такой цикл новый процесс с увеличенным временем операции возможно только при модернизации всей линии.

2. Экологические и экономические аспекты целесообразно рассмотреть на конкретных примерах.

С этой целью сравним основные параметры широко применяемого радужного хроматирования в растворе шестивалентного хрома типа «Ликонда 2» и новой разработки ООО «Арбат» - радужного хромитирования в растворе трехвалентного хрома «Хромит-А».

В таблице 1 показаны основные параметры сравниваемых процессов, влияющих на экологическую опасность, приведенные к 1 квадратному метру обрабатываемой поверхности.

Таблица 1.

Параметры	Радужное хроматирование («Ликонда-2»)	Радужное хромитирование («Хромит-А»)
Рабочая концентрация солей хрома	Cr⁶⁺ = 12 г/л	Cr⁶⁺ - отсутствует Cr³⁺ = 2 г/л
Вынос раствора с деталями	0,3 л/м ² , в том числе Cr⁶⁺ –3,6 г/ м²	0,3 л/м ² , в том числе Cr³⁺ – 0,6 г/ м²
Вынос хрома с отработанными растворами	Cr⁶⁺ –2,4г/м² Из расчета 0,2 л/м ² (замена раствора производится после обработки 5 м ² в литре)	Cr³⁺ –0,1 г/ м² Из расчета 0,05 л/м ² (замена раствора производится после обработки 20 м ² в литре)
Суммарно вынос хрома	Cr⁶⁺ – 6 г/ м²	Cr³⁺ –0,7 г/ м²
Расход реагентов на нейтрализацию:		
- пиросульфит натрия для восстановления хрома до Cr(III)	20-25 г/ м²	не требуется

- щелочь для повышения рН	35-40 г/ м²	2-2,5 г/ м²
Экологическая опасность процесса	1. Хроматирование 0,5-0,6х10 ⁶ (по Виноградову С.С.) 2. Обработка сточных вод заключается в восстановлении Cr ⁶⁺ до Cr ³⁺ в кислой среде пиросульфитом натрия с последующим поднятием рН до 8-8,5 и отделением шлама	1. Хромитирование 0,1х10 ⁶ 2. Обработка сточных вод сводится к поднятию рН до 8-8,5 и удалению шлама
Количество образующегося шлама	30-50 г/ м²	5-7 г/ м²

Из приведенных в таблице 1 данных следует, что процесс хромитирования по экологическим характеристикам существенно превосходит традиционный процесс хроматирования, а именно:

- не требуется операции восстановления Cr⁶⁺ в Cr³⁺ для осаждения гидроксида хрома;
- меньше расход химикатов на нейтрализацию;
- количество образующегося шлама в 7-10 раз меньше.

В таблице 2 приведены ориентировочные затраты на материалы (рассчитаны исходя из действующих в настоящее время цен на материалы).

Таблица 2.

Параметры	Радужное хроматирование (Ликонда-2)	Радужное хромитирование («Хромит-А»)
Стоимость рабочих растворов при расходе:	0,5 л/м ² = 1,4 р	0,35 л/м ² = 2,8 р
Затраты на нейтрализацию (материалы):		
- пиросульфит натрия	0,9 р	-
- щелочь	0,3 р	0,05
Утилизация шлама	50 г/м ² = ?	7 г/м ² = ?
Суммарные затраты на 1 м ² обрабатываемой поверхности	2,6 р	2,85 р

В приведенной таблице не учитываются трудозатраты и расход электроэнергии из-за сложности нормирования, однако, очевидно, что на нейтрализацию раствора «Хромит-А» они значительно ниже, так как нет необходимости в операции восстановления Cr⁶⁺ в Cr³⁺ для осаждения гидроксида хрома.

Из сопоставления прямых затрат (табл.2), следует, что традиционное хромирование в растворах шестивалентного хрома обходится несколько дешевле хромирования в трехвалентных растворах, но по экологическим параметрам (табл.1) ему уступает.

Приведенный расчет является лишь примером и не претендует на точность. В каждом конкретном случае при замене ванн хромирования на хромитные растворы необходимо делать расчет экономической эффективности, исходя из конкретных условий производства.

Таким образом, рассмотренные технологические, экологические и экономические аспекты замены шестивалентных растворов хромирования позволяют уверенно рекомендовать к применению растворы хромирования на основе трехвалентных соединений хрома, что обеспечит выполнение требований Директивы №2002/525/Европейского Сообщества.