

Экология гальванических производств, часть 2

Лекция на 5 сессии Международной школы повышения квалификации 11-16 октября 1999 года в НИФХИ им. Л.Я.Карпова

Как сократить водопотребление при реконструкции цеха? Основными способами промывки изделий являются погружной и струйный. Струйные промывки более экономичны по сравнению с промывкой погружным способом, однако воздействие струи имеет явно выраженную направленность, поэтому струйная промывка применима только для промывки деталей простой конфигурации. Основной областью применения струйной промывки является производство печатных плат, в гальванических цехах вследствие большого разнообразия форм и конфигурации обрабатываемых деталей ванны струйной промывки в настоящее время практически не нашли применения.

Наиболее распространенным является погружной способ промывки, который может осуществляться в непроточных и проточных условиях.

При промывке в проточной воде применяют три основные схемы: одноступенчатая промывка в одной ванне; многоступенчатая проточная промывка в нескольких последовательно устанавливаемых ваннах (ступенях) промывки, оборудованных самостоятельной системой подачи и слива воды; многоступенчатая (многоступенчатая) противоточная промывка, при которой направление потока воды противоположно направлению движения деталей. Многоступенчатая противоточная промывка, при прочих равных условиях, обеспечивает в несколько раз меньший расход воды, но большие концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистку. Увеличение площади, занимаемой гальваническими линиями и цехом в целом, при проектировании новых или реконструкции существующих цехов гальванопокрытий перекрывается сокращением площади, требуемой под станцию очистки сточных вод, так как для очистки меньшего объема сточных вод требуется оборудование с меньшими габаритами.

Промывка в непроточной ванне с периодическим сливом промывной воды (периодически непроточный режим промывки) осуществляется при мелкосерийном производстве с большими интервалами времени между промывками, а также в случае малых, нерегулируемых (менее 50 л/ч) расходах воды; последовательная промывка в нескольких непроточных ваннах может использоваться на более производительных линиях, при этом продолжительность непроточного периода может составить до нескольких суток и даже недель. Перевод проточных ванн в периодически непроточный режим промывки позволяет сократить расход воды на 30-50%. Однако, не это является главным преимуществом периодически непроточного режима работы ванн промывки; периодически непроточный режим является одним из способов организации нормированного водопотребления взамен установки расходомеров, автоматизации регулирования расхода воды в зависимости от загрузки линии, формирования заинтересованности работников цеха в сокращении водопотребления. Расход воды на промывку в данном случае определяется частотой смены воды в промывных ваннах и объемом этих ванн.

Если есть возможность установить более трех ванн непроточной промывки, то можно организовать бессточные операции хромирования и никелирования. Количество ванн улавливания определяется двумя ограничениями: концентрация хрома и никеля в последней ванне улавливания не должна превышать предельно допустимую концентрацию отмываемого компонента - 0,01 г/л, а расход воды на промывку не должен превышать величины потерь воды на испарение и унос в вентиляцию. На рис.1 представлен материальный баланс бессточных операций хромирования с пятью ваннами улавливания (а) и никелирования с четырьмя ваннами улавливания (б) с производительностью 3 м²/ч на подвесках в стандартных электролитах при температуре 50 °С.

В этом случае пять ванн улавливания после хромирования и четыре ванны улавливания после никелирования обеспечивают полный возврат промывной воды в ванну нанесения покрытий. При этом практически только через 50 рабочих смен (1,5 месяца работы) промывная вода из первой ванны улавливания сливается в сборник для последующей корректировки уровня электролита в технологической ванне, из второй ванны улавливания вода переливается в первую ванну, из третьей - во вторую и т.д., в последнюю ванну улавливания наливают дистиллированную воду или конденсат. При увеличении температуры электролитов и организации нагрева в ваннах улавливания или в сборнике промывной воды из

первой ступени, а также при уменьшении производительности ванн или уноса раствора уменьшается количество ванн улавливания. Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника.

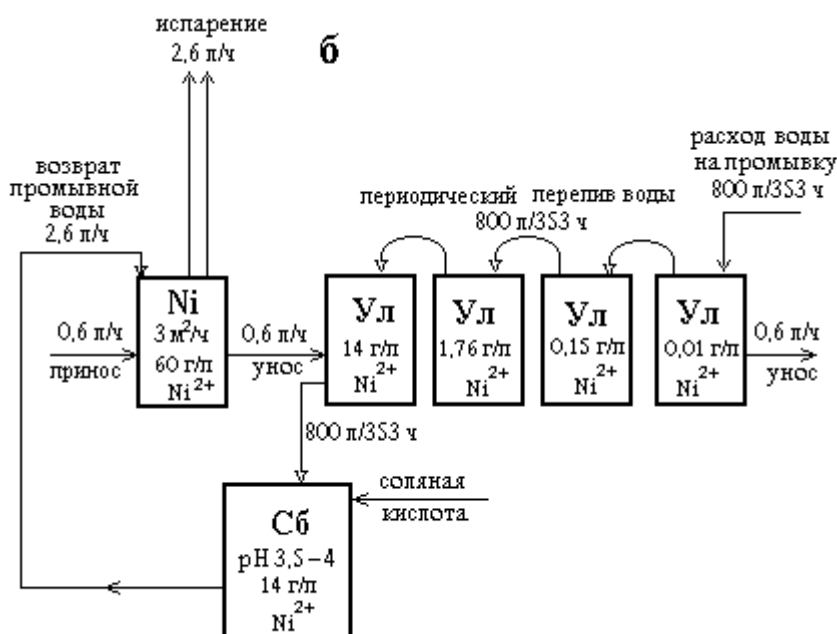
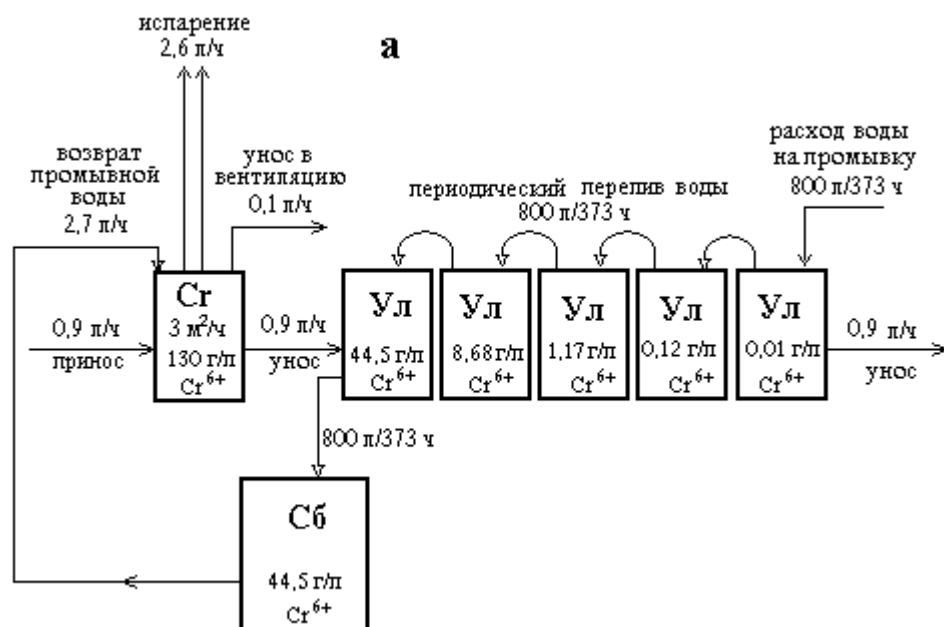


Рис.1. Материальный баланс бессточных операций хромирования (а) и никелирования (б):

Cr - ванна хромирования (3 м²/ч), **Ni** - ванна никелирования (3 м²/ч), **Ул** - ванны улавливания (по 800 л), работающие в периодически непроточном режиме, **Сб** - сборник промывной воды.

Но как уменьшить расход воды на промывку, если нет денег на реконструкцию цеха или нет свободных площадей для установки дополнительных или каскадных ванн промывки? К тому же любая передвижка ванн влечет за собой перемонтаж металлоконструкций гальванической линии, вентиляционной и канализационной систем, водопровода и паропровода. Снижение водопотребления в этом случае можно обеспечить мероприятиями, осуществление которых не требует дополнительных капитальных затрат, но которые значительно рационализируют существующие в цехе системы промывки. К таким мероприятиям относятся сокращение выноса раствора из технологических ванн, использование охлаждающей воды, интенсификация промывки, подпитка технологических ванн водой из ванн улавливания, изменение последовательности промывок, многократное использование промывной воды.

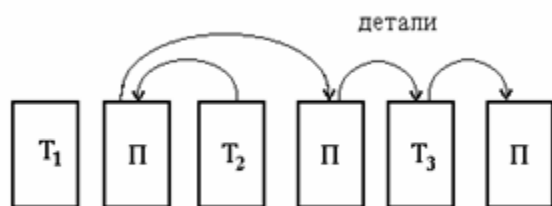
Сокращение выноса раствора из технологических ванн осуществляется за счет выбора оптимальных конструкций подвесок, барабанов и деталей, устройства между технологическими и промывными ваннами козырьков с наклоном в сторону технологических ванн, выдерживание деталей над поверхностью ванны максимально возможное время, а также применением обдува, встряхивания и т.п. Только увеличение времени выдержки деталей над ваннами с 4 до 16 с сокращает вынос раствора в 3 раза.

Использование воды из систем охлаждения и нагревания возможно в случае отсутствия на предприятии оборотного водоснабжения в системах охлаждения и нагрева.

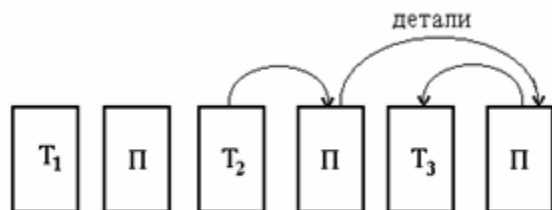
Интенсификация промывки заключается в оборудовании промывных ванн подвесочного типа перемешивающими устройствами, предпочтительно барботажного типа. Рекомендуемая продолжительность промывки деталей на подвесках составляет 40-90 с в каждой ванне (в зависимости от свойств отмываемых растворов и температуры промывной воды). При промывке барабанов применяют не менее, чем двукратное погружение вращающегося барабана в ванну промывки на 10-15 с и выдержку его над ванной до полного стекания жидкости.

Подпитка технологических ванн из ванн улавливания осуществляется в том случае, если суточное уменьшение объема электролита в технологических ваннах составляет не менее 20 % объема ванны улавливания. Основной причиной уменьшения объема раствора в технологической ванне является нагрев электролитов. Так, например, при температуре электролита 50 °С за 1 час с 1 м² поверхности зеркала раствора испаряется около 2 л воды, а при температуре 60 °С немногим менее 4 л. Подпитка может осуществляться как вручную, так и с помощью простейшего воздушного эрлифта. Если в действующем цехе после никелирования и хромирования имеется несколько ванн улавливания, то в зависимости от производительности ванн и температуры электролитов в помощь подпитки технологических ванн водой из ванн улавливания можно организовать бессточные операции никелирования и хромирования, как описано выше.

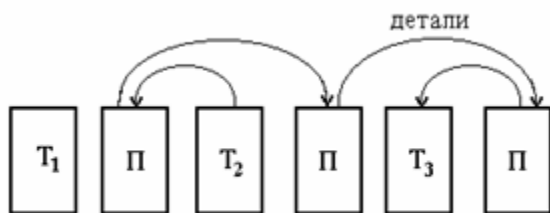
Изменение последовательности промывочных операций заключается в том, что после технологической операции детали дополнительно промывают в ваннах промывки после предыдущей (рис.2 а), либо после последующей технологической операции (рис.2 б), либо и там и там (рис.2 в). В первом и во втором вариантах изменения последовательности промывки фактически увеличивается число прямоточных ступеней промывки на одну, в третьем – на две.



а) Дополнительная промывка деталей в промывной ванне, установленной перед технологической ванной



б) Дополнительная промывка деталей в промывной ванне, установленной после последующей технологической ванны



в) Дополнительная промывка в ваннах промывки после предыдущей и после последующей технологических ванн

Рис.2. Изменение последовательности промывочных операций:

T_1 – предыдущая технологическая ванна, T_2 – рассматриваемая технологическая ванна, T_3 – последующая технологическая ванна, П – ванна промывки.

В первом случае в качестве рассматриваемой технологической ванны могут служить ванны декапирования (активирования), бесцианистого меднения и никелирования, при этом расход воды на промывку сокращается в 20 раз для декапирования, в более 30 раз для меднения и никелирования. Во втором случае в качестве рассматриваемой технологической ванны могут служить ванны обезжиривания (расход воды снижается в 15 раз), декапирования перед никелированием (расход воды снижается в 13 раз), декапирования перед щелочным цинкованием и кислото кадмирование (расход воды снижается в 20 раз), никелирования перед хромированием и цинкования (расход воды снижается в 33 раза) и осветления цинковых и кадмиевых покрытий перед их хроматированием (расход воды снижается в 5 раз). Третий случай применим для ванны никелирования перед хромированием (расход воды снижается в 100 раз) и осветления цинковых и кадмиевых покрытий перед их хроматированием (расход воды снижается в 10 раз). Таким образом, без каких-либо затрат можно в десятки раз сократить водопотребление только за счет изменения маршрута движения деталей.

Многочисленное использование промывной воды заключается в том, что промывная вода после основных операций в процессах покрытия используется вторично в ваннах промывки после подготовительных операций перед этими же основными операциями по схеме на рис.3. Вода перекачивается из ванны в ванну либо с помощью воздушных эрлифтов, либо переливается самотеком при соединении ванн по схеме сообщающихся сосудов с помощью гибкого шланга.

Вода подается в ванну промывки после основной ванны нанесения покрытия (цинкования, кадмирования, меднения, никелирования, оловянирования, нанесения сплавов олова, фосфатирования, оксидирования и анодирования), затем промывная вода последовательно проходит через ванны промывки после подготовительных операций (декапирования, обезжиривания, осветления и травления алюминия), после чего сбрасывается на очистные сооружения. В этом случае общий расход воды определяется потреблением воды на промывку после нанесения покрытий. Экономия составляет сумму расходов промывной воды после обезжиривания и декапирования для нанесения гальванических покрытий – 700 л/м² и после травления и осветления при анодировании алюминия – 1500 л/м².

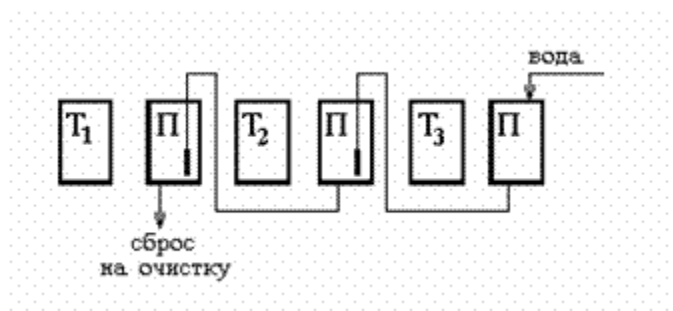


Рис.3. Схема многократного использования промывной воды:

T_1, T_2 – ванны подготовительных операций, T_3 – ванна основной технологической операции.

Многократное использование промывной воды по приведенной схеме позволяет снизить расход воды по отдельным линиям покрытия в 2-4 раза в зависимости от количества и типа последовательно соединенных ванн промывки. Внедрение повторного использования воды требует лишь незначительных работ по изменению обвязки трубопроводов на ваннах промывки.

Как при изменении последовательности промывок, так и при многократном использовании воды происходит смешение компонентов нескольких технологических ванн в одной промывной воде. В некоторых случаях это может привести к ухудшению качества обработки деталей. Например, осуществление дополнительной промывки деталей с цинковым покрытием в промывной ванне после декапирования может привести к растравливанию цинкового покрытия, при объединении промывочных ванн после кислого декапирования и щелочного обезжиривания, содержащего силикаты, на поверхности деталей может образовываться пленка нерастворимой кремниевой кислоты, которая будет препятствовать дальнейшему нанесению покрытия. Кроме того, недопустимо повторное использование промывной воды после обработки деталей в цианистых электролитах для промывки после обработки в кислых растворах, а также необходимо учитывать раздельную обработку хромосодержащих стоков на очистных сооружениях.

Мы рассмотрели два фактора, влияющие на экологическую опасность гальванического производства: снижение токсичности применяемых растворов и рационализацию водопотребления. Теперь рассмотрим третий фактор: повышение эффективности очистки сточных вод.

Так как гальваническое производство характеризуется значительным разнообразием технологических процессов, составов растворов и электролитов, широкой гаммой обрабатываемых деталей, то и образуются сточные воды достаточно разнообразные как по качественному, так и по количественному составу. Для очистки таких стоков необходимы в значительной мере универсальные, с малой и средней производительностью и достаточно эффективные и недорогие очистные установки. Однако, до сих пор не создано очистное оборудование, удовлетворяющее всем этим требованиям. В современных условиях рыночной экономики (когда на первый план выходят не монотонность и ритмичность, а гибкость производства, не производство любой ценой, а получение прибыли или просто выживаемость) требование повышения универсальности и производительности очистного оборудования еще в большей степени усиливается.

Что же делать, когда существующее на предприятии очистное оборудование не обеспечивает эффективную очистку стоков, а новое оборудование по своим характеристикам не подходит для очистки конкретных сточных вод? Традиционный подход к решению такой задачи заключается в применении очистного оборудования со значительным запасом как по производительности, так и по универсальности, что вступает в противоречие с экономическими возможностями заводов.

Однако выше было показано, что на реальном гальваническом производстве заменой компонентов применяемых электролитов на экологически более безопасные, а также за счет применения различных схем и режимов промывки можно резко изменить как состав, так и объем сточных вод, то есть стоки конкретного гальванического цеха не являются раз и навсегда заданными даже при условии неизменной производственной программе. А раз можно изменить объем и состав стоков, значит можно изменить требования, предъявляемые к очистному оборудованию. Следовательно, расширяется выбор и облегчается внедрение нового очистного оборудования, появляется более широкая возможность организации локальных систем очистки и существенно облегчается совершенствование работы существующих на предприятии станций очистки. В этом и заключается ответ на поставленный вопрос - варьированием составом и объемом промывных и сточных вод производится адаптация гальванического производства практически к любому очистному оборудованию. А что происходит в большинстве случаев в настоящее время. Литература рекламного или информационного характера по очистному оборудованию поступает на предприятие в лучшем случае в отдел охраны окружающей среды, в худшем - к главному энергетнику. В большинстве случаев такая литература отправляется в дальний угол, так как очень редко качественный состав и объем стоков конкретного предприятия по всем параметрам совпадают с техническими характеристиками

предлагаемого оборудования. Локальные методы очистки сточных вод как правило вообще не рассматриваются. Поэтому просто необходимы работы по адаптации гальванопроизводства и очистных сооружений.

Проиллюстрируем проведение адаптации на действующем гальваническом цехе, планировка которого представлена на рис. 4. В этом цехе отсутствуют свободные производственные площади, линии составлены из стационарных ванн, расположенных поперек оси линии, и снабжены механизированным устройством для перемещения подвесочных приспособлений. Производственная программа включает 16 м²/ч цинкования, 25 м²/ч никелирования, 3 м²/ч хромирования, 6 м²/ч обработки алюминия, 12 м²/ч электрополирования нержавеющей стали и 10 м²/ч нанесения покрытия сплавом олово-висмут.

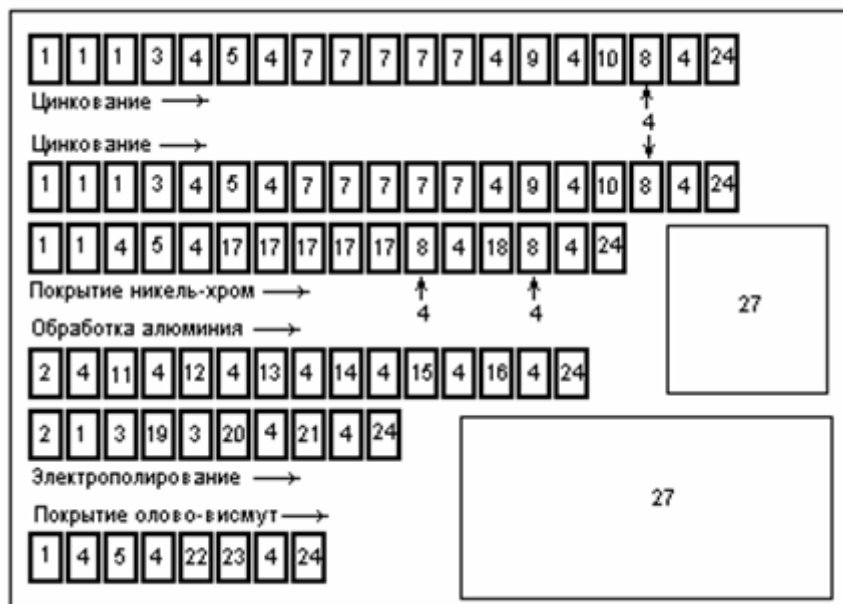


Рис. 4. Состав и размещение линий и ванн в гальваническом цехе: 1-электрохимическое обезжиривание, 2-химическое обезжиривание, 3-горячая промывка, 4-холодная промывка, 5-активация, 7-цинкование, 8-улавливание, 9-освещение, 10-хроматирование, 11-освещение алюминия, 12-анодирование алюминия, 13-наполнение хромпиком, 14-наполнение красителем, 15-химическое оксидирование алюминия, 16-электрохимическое окрашивание алюминия, 17-никелирование, 18-хромирование, 19-электрохимическое полирование, 20-нейтрализация после полирования, 21-освещение полированных деталей, 22-нанесение покрытия олово-висмут в барабанах, 23-нанесение покрытия олово-висмут на подвесках, 24-сушка, 25-двухкаскадная промывка, 26-трехкаскадная промывка, 27-участки монтажа-демонтажа подвесочных приспособлений.

Для представленного на рис.4 цеха применим три схемы промывок:

схема 1 - традиционная последовательность промывок,

схема 2 - ванны улавливания (поз.8), заменены на проточные ванны промывки (поз.4),

схема 3 – дополнительно изменена последовательность операций промывки после ванн активации, обезжиривания, цинкования, освещения цинкового покрытия, освещения алюминия, анодирования, наполнения хромпиком, электрохимического полирования, нейтрализации, нанесения покрытия олово-висмут. После остальных ванн изменение последовательности промывочных операций либо не дает значительного сокращения водопотребления, либо невозможно из-за нежелательности смешения промывных вод.

Теперь для каждой схемы промывок рассчитываем расход воды на промывку для каждой отдельной операции, для каждой гальванической линии и по цеху в целом. Результаты расчетов, приведенные в

табл.2, показывают, что даже в отсутствии свободных производственных площадей практически без каких либо капитальных затрат в действующем гальваническом цехе удастся значительно (в 10-20 раз) снизить водопотребление и, соответственно, объемы сточных вод. При этом замена ванны улавливания (поз.8) на проточную промывную ванну (поз.4) позволило на отдельных операциях в среднем в 15 раз сократить расход воды, в то же время за счет изменения последовательности промывок (схема 3) удастся уменьшить водопотребление более, чем в 20 раз (цинкование, э/х полирование, олово-висмут), а на анодировании - более, чем 50 раз.

После этого рассчитывают состав всех промывных (локальных) и сточных вод от каждой операции (ванны), от каждой линии и по цеху в целом. Такой подробный расчет состава позволяет не только выявить основные источники загрязнения, но и определить наиболее загрязненные локальные стоки, для которых целесообразно организовать локальную очистку, а также подобрать соответствующее очистное оборудование для обработки общих стоков. (Состав промывных и сточных вод в силу большого объема здесь не приведен)

Так, в данном случае можно получить как локальных, так и общих **7** видов цинксодержащих, **5** видов оловосодержащих, **5** видов никельсодержащих и **14** видов хромсодержащих стоков, различающихся как по расходу, так и по концентрации ионов металла. Объем и загрязненность этих стоков сравнивают с технологическими характеристиками очистного оборудования и выбирают наиболее эффективные и подходящие друг к другу схемы промывок и системы очистки стоков. Представляете, сколько вариантов схем очистки можно предложить для перечисленных 31 вида стоков с учетом того, что в настоящее время аппаратурно оформлено более 10 методов очистки сточных вод гальванического производства!

Для рассматриваемого цеха с тремя схемами промывки ограничимся 8-ью основными решениями очистки.

Таблица 2. Объем промывных и сточных вод гальванического цеха.

Наименование технологической операции		Расход воды (объем сточных вод), л/ч		
		схема 1	схема 2	схема 3
Линия цинкования (8 м ² /ч) - 2 шт.	Обезжиривание	100	100	100
	Активация	1650	1650	150
	Цинкование	9250	9250	250
	Осветление	250	250	50
	Хроматирование	5200	350	350
	Всего по двум линиям	32900	23200	1800
	в т.ч.: объём кисло-щелочных сточных вод	22500	22500	1100
	объём хромсодержащих сточных вод	10400	700	700

Линия нанесения покрытия никель-хром (никель 25 м ² /ч, хром 3 м ² /ч)	Обезжиривание	2650	2650	300
	Активация	5000	5000	350
	Никелирование	10400	750	750
	Хромирование	4600	250	250
	Всего по линии	22650	8650	1650
	в т.ч.: объём кисло- щелочных сточных вод	18050	8400	1400
	объём хромсодержащих сточных вод	4600	250	250
Линия обработки алюминия (6 м ² /ч)	Обезжиривание	700	700	100
	Осветление	2400	2400	150
	Анодирование	24000	24000	350
	Наполнение хромпиком	1500	1500	1500
	Наполнение красителем	1500	1500	100
	Химическое оксидирование	200	200	200
	Электрохимическое окрашивание	200	200	200
	Всего по линии	30500	30500	2600
	в т.ч.: объём кисло- щелочных сточных вод	28800	28800	900
	объём хромсодержащих сточных вод	1700	1700	1700
Линия электрополи-рования нержаве-ющей стали (12 м ² /ч)	Обезжиривание	1300	1300	150
	Электрохимическое полирование	15200	15200	500
	Нейтрализация	1800	1800	200
	Осветление	1500	1500	150

	Всего по линии	19800	19800	1000
	в т.ч.: объём кисло-щелочных сточных вод	4600	4600	500
	объём хромсодержащих сточных вод	15200	15200	500
Линия олово-висмут на подвесках-3 м ² /ч, в барабанах-7 м ² /ч	Обезжиривание	1800	1800	200
	Активация	3400	3400	250
	Нанесение покрытия олово-висмут	12000	12000	450
	Всего по линии	17200	17200	900
	в т.ч.: объём кисло-щелочных сточных вод	17200	17200	900
Всего по цеху		123050	99350	7950
в том числе: объём кисло-щелочных сточных вод		91150	81500	4800
объём хромсодержащих сточных вод		31900	17850	3150

Решение очистки А - реагентная очистка кисло-щелочных и хромсодержащих стоков. Отличие этого решения для различных схем промывки состоит в размерах применяемых установок.

Решение очистки Б для схемы промывки 1 - электрофлотационная очистка цинк-, никель- и оловосодержащих стоков отдельными потоками, а также гальванокоагуляционная очистка хромсодержащего стока.

Решение очистки Б для схемы промывки 2 - электрофлотационная очистка цинк- и оловосодержащих стоков отдельными потоками, замкнутая обратноосмотическая очистка никельсодержащего стока, а также гальванокоагуляционная очистка хромсодержащего стока.

Решение очистки Б для схемы промывки 3 - электрофлотационная очистка кисло-щелочного стока и электрокоагуляционная очистка хромсодержащего стока.

Решение очистки В для схемы промывки 3 - гальванокоагуляционная очистка кисло-щелочных стоков совместно с хромсодержащими стоками.

Решение очистки Г для схемы промывки 3 - замкнутая обратноосмотическая очистка цинк-, никель- и оловосодержащих стоков отдельными локальными потоками и электрокоагуляционная очистка хромсодержащего стока.

В таблице 3 представлен краткий материальный баланс для этих решений очистки стоков.

Таблица 3. Материальный баланс по воде и ионам тяжелых металлов.

Вариант организации цеха	Водооборот		Унос из ванны Zn ²⁺ 184 г/ч		Унос из ванны Ni ²⁺ 411 г/ч		Унос из ванны Sn ²⁺ 112 г/ч		Унос из ванны Cr ⁶⁺ 535 г/ч	
			Возврат Zn ²⁺		Возврат Ni ²⁺		Возврат Sn ²⁺		Возврат Cr ⁶⁺	
	м ³ /ч	%	г/ч	%	г/ч	%	г/ч	%	г/ч	%
Схема промывки 1 - расход воды (объем стоков) 123,05 м ³ /ч										
решение очистки А	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки Б	0	0	166	90	395	96	100	89	0	0
Схема промывки 2 - расход воды (объем стоков) 99,35 м ³ /ч										
решение очистки А	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки Б	0,75	0,8	166	90	411	100	100	89	0	0
Схема промывки 3 - расход воды (объем стоков) 7,95 м ³ /ч										
решение очистки А	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки Б	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки В	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки Г	1,7	21	184	100	411	100	112	100	0	0

Из табличных данных следует, что для выбранного действующего цеха самым ресурсосберегающим и экологически безопасным является измененная схема промывок (схема 3), а также замкнутая обратноосмотическая очистка цинк-, никель- и оловосодержащих стоков отдельными локальными потоками и электрокоагуляционная очистка хромсодержащего стока (решение Г очистки сточных вод).

Помимо рассмотренных возможны и другие решения по очистке сточных вод, основанные на таких методах, как ионный обмен, электродиализ и т.д., которые хорошо проявляют себя при локальной обработке малых объемов промывных вод. Впрочем, показать все возможные решения очистки сточных вод не является в нашем случае главным; основной целью данного сообщения является показать многовариантность решений очистки стоков, вытекающую из гибкости водопотребления, достигаемой применением различных схем промывок.

Дополнительный вывод, который можно сделать из рассмотренного материала, заключается в том, что создание полного водооборота не должно быть самоцелью, т.к. с точки зрения как экологической

безопасности гальванического производства так и экономической целесообразности главной целью должны быть рационализация водопотребления и оптимизация системы очистки. Это очевидно, если сравнить затраты, необходимые для обеспечения оборота **123** м³/ч воды и для организации очистки **8** м³/ч стоков (табл.3). Водооборот целесообразно организовывать после рационализации водопотребления и оптимизации системы очистки при локальной очистке стоков от отдельных технологических операций или общего уже очищенного от токсичных загрязнений стока небольшого объема.