

Организация бессточных операций нанесения гальванических покрытий, часть 2

Доклад на 3-й международной конференции "Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентноспособность"

Показана возможность организации бессточных операций нанесения покрытий в холодных электролитах. Приведены порядок расчёта схем бессточных промывок, пример организации бессточных процессов нанесения покрытий в гальванической линии и экономическая эффективность бессточных процессов.

Хорошо известен тезис о том, что будущее гальванического производства за бессточными и безотходными процессами. Однако, до сих пор не организовано ни одного безотходного процесса нанесения гальванического покрытия. Это объясняется прежде всего тем, что практически все попытки создания безотходных процессов основывались на организации локальных систем очистки промывных вод от гальванической линии без её существенной перекомпоновки. То есть основывались на традиционном подходе к решению проблемы снижения экологической опасности гальванического производства – повышении эффективности технологий и оборудования для очистки сточных вод.

Развитие технологии очистки сточных вод в настоящее время является востребованным (и экономически обоснованным) направлением. Однако это направление не может привести к созданию **экономически обоснованных** экологически безопасных и безотходных технологий гальванического производства, так как повышение степени разделения воды и компонентов технологических растворов сопровождается значительным увеличением затрат как на создание оборудования, так и на его обслуживание, а также потребностью в дополнительных производственных площадях.

В настоящей работе представлена возможность создания бессточных операций нанесения покрытий в холодных электролитах без применения очистного оборудования, что повышает экономическую эффективность производства за счёт ликвидации систем очистки стоков. Однако и в данном случае требуются дополнительные производственные площади.

Настоящая статья направлена на то, чтобы при решении конкретной практической задачи можно было найти истину "где-то посередине".

В работе [1] показана возможность организации бессточных операций с горячими растворами, для чего используют определённое количество ванн периодически непроточной промывки, обеспечивающих расход воды на промывку меньше потерь воды из технологической ванны на испарение и в вентиляцию. В этом случае вся промывная вода направляется в технологическую ванну на восполнение потерь жидкости.

Если же испарение воды из технологической ванны незначительно или не происходит совсем, что свойственно ваннам с холодными растворами, то невозможно подливать промывную воду в технологическую ванну. Рассмотрим, как можно исключить стоки от операций нанесения покрытий в холодных растворах.

К холодным технологическим растворам, работающим при комнатной температуре и содержащим ионы тяжёлых металлов и цианид-ионы, относятся следующие электролиты: цинкования, кадмирования, оловянирования, свинцевания, меднения, нанесения сплавов, анодного и химического оксидирования алюминия, магния и их сплавов, хромирования, пассивирования в хромсодержащих растворах.

На практике не используют более трёх ванн проточной промывки вследствие того, что расход воды при дальнейшем увеличении числа ванн промывки снижается всего на 2-3 л/ч.

Однако, если проанализировать работу не трёх и четырёх, а семи и восьми ванн промывки, работающих в периодически непроточном режиме* (приложения 6 и 7), то можно констатировать, что при незначительной разнице в расходе воды на промывку (0,1-0,2 л/ч) продолжительность непроточного режима отличается значительно (на 1700-2400 ч) и для восьми ванн промывки (объёмом по 1000 л) достигает 11000 ч (что при производительности 1 м²/ч соответствует обработке 11000 м²). А это качественно новый факт – при односменной работе неавтоматизированных линий 11000 часов – это более 5 лет работы без подачи и слива воды! То есть, в течение нескольких лет для промывки может использоваться одна и та же вода незначительного и строго определённого объёма, находящаяся в ваннах периодически непроточной промывки.

В итоге через продолжительное и строго определённое время образуются отработанные промывные воды строго определённого объёма и со строго определённой концентрацией компонентов технологического раствора.

Но, естественно, возникают вопросы. Какой же продолжительности это время и сколько образуется отработанной воды? И можно ли говорить о бессточности операций?

Для большинства известных процессов производительностью 1 м²/ч продолжительность (t) непроточного режима работы восьми ванн промывки объёмом по 1000 л составляет следующие значения, приведённые в табл. 1 и рассчитанные по алгоритму, описанному ниже в примере организации бессточных операций.

Из табл. 1 видно, что после большинства операций с холодными растворами промывка в восьми ваннах улавливания позволяет в течение минимум 2-х лет обходиться без расхода свежей и сброса загрязнённой воды. И только по прошествии 2-х и более лет в восьми ваннах промывки образуется 8 м³ загрязнённой воды и требуется столько же свежей воды для их заполнения.

Для определения продолжительности непроточного режима работы ванн промывки рекомендуется использовать представленные в приложениях

табличные данные (табл), рассчитанные с помощью математической модели для широкого интервала концентраций отмываемых компонентов (ионов разряжающихся металлов) в технологической ванне ($c_0 = 10, 150$ г/л), нескольких значений предельной концентрации отмываемых компонентов ($c_n = 0,002, 0,02$ г/л), при использовании ванн промывки объёмом (Vпр.табл.) по 1000 л, производительности процесса (Fтабл.) 1 м²/ч и при среднем удельном уносе растворов поверхностью деталей (qтабл.) 0,2 л/м².) 0,2 л/м.

Таблица 1.

меднение перед никелированием	$c_0Cu^{2+} = 10-70$ г/л, $c_n = 0,002$ г/л $c_n = 0,002$ г/л	$t = 6158,4042$ ч, т.е. 3,0,2,0 года**
цинкование	$c_0Zn^{2+} = 5-100$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л $c_n = 0,010$ г/л	$t = 9851,5297$ ч, т.е. 4,9,2,6 лет
меднение	$c_0Cu^{2+} = 10-70$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л $c_n = 0,010$ г/л	$t = 7807,5122$ ч, т.е. 3,9,2,5 лет
цианистые растворы	$c_0CN^- = 5-110$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л $c_n = 0,010$ г/л	$t = 7344,4556$ ч, т.е. 3,6,2,2 года

кадмирование	$c_0Cd^{2+} = 10-40$ г/л, $сп=0,015$ г/л= $0,015$ г/л	$t=9657,5635$ ч, т.е. 4,8,2,8 лет
оловянирование	$c_0Sn^{2+} = 5-80$ г/л, $c_0Sn^{4+} = 20-56$ г/л, $сп=0,010$ г/л= $0,010$ г/л	$t=11000,3717$ ч, т.е. 5,4,2,0 года
хромсодержащие растворы	$c_0Cr^{6+} = 2-80$ г/л, $сп=0,010$ г/л= $0,010$ г/л	$t=7333,4776$ ч, т.е. 3,6,2,3 года

Если практические условия (объём ванн промывки $V_{пр}$, производительность процесса F , средний удельный унос растворов q) не совпадают с табличными, то в этом случае продолжительность непроточного режима рассчитывают по следующей формуле: производительность процесса (средний удельный унос растворов) не совпадают с табличными, то в этом случае продолжительность непроточного режима рассчитывают по следующей формуле:

$$\tau = \tau_{табл} \cdot \frac{V_{пр}}{V_{пр. табл}} \cdot \frac{q_{табл}}{q} \cdot \frac{F_{табл}}{F}$$

Теперь о бессточности операций. Как бы долго ни использовались ванны промывки без смены в них воды, говорить о полной бессточности нельзя. Но, если промежуток между сменой воды составляет несколько лет, то для обеспечения полной бессточности путём выделения из стоков компонентов электролитов и их возврата в производство можно использовать небольшие локальные аппараты, которые хоть и малопродуктивны, но просты в обслуживании и малозатратны.

К таким аппаратам можно отнести погружные электрохимические модули (Кругликов С.С. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва), мембранные установки (НПП "Баромембранная технология", г. Владимир), малогабаритные ионообменные модули (Захаров В.И. – ОАО "Авиаприборпроект", г. Москва), установку УЛОС с сорбентом МУС (Нечаев Б.Н. – НТК "Регенератор", г. Москва), а также простые нагреватели типа ТЭН.

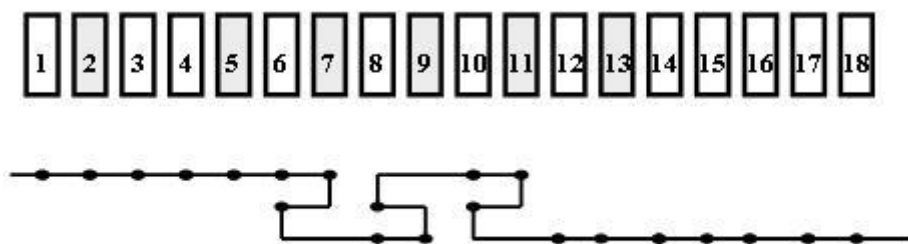
Последние в рассматриваемых условиях обладают особой привлекательностью. Обычно, упаривание промывных вод не отличается экономичностью. В рассматриваемых условиях, когда ограниченный объём (несколько м³) высококонцентрированных стоков (несколько г/л) образуется один раз в несколько лет, упаривание из-за своей простоты, универсальности и, главное, доступности становится конкурентно способным по сравнению с другими методами отделения компонентов технологических растворов от промывной воды.

Пример организации бессточных операций в гальванической линии

Рассмотрим сравнительные технико-экономические показатели создания бессточных операций с горячими и холодными растворами в линии нанесения защитно-декоративного хромирования стальных деталей на подвесках по схеме: никелирование матовое – меднение кислое – никелирование блестящее – хромирование.

В качестве базы для сравнения будет служить линия МЛГ-315 (1600x1250) производства ОАО "Тамбовгальванотехника" (ОАО "ТАГАТ"). На рис. 1 представлена схема технологического процесса, осуществляемого на этой линии.

Процесс осуществляют в ваннах с внутренними размерами 1600x1000x1000 мм и рабочим объемом 1450 л. Производительность процесса 1,7 м²/ч при обработке деталей на подвесках.



Маршрут деталей

Порядок операций (позиций): 1-2-3-4-5-6-7-6-8-9-8-10-11-10-12-13-14-15-16-17-18

Рис. 1. Схема технологического процесса нанесения многослойного декоративного покрытия, осуществляемого на линии МЛГ-315:

1 – загрузка-выгрузка, 2 – обезжиривание (на катоде и аноде), 3 – промывка в тёплой воде, 4 – промывка в холодной воде, 5 – активация, 6 – промывка в холодной воде,

7 – никелирование матовое, 8 – промывка в холодной воде, 9 – меднение блестящее кислое, 10 – промывка в холодной воде, 11 – никелирование блестящее, 12 – промывка в холодной воде, 13 – хромирование, 14 – промывка-улавливание, 15 – нейтрализация,

16 – промывка в холодной воде, 17 – промывка в холодной воде, 18 – сушка.

Рассмотрим создание бессточных операций блестящего меднения, матового и блестящего никелирования, а также декоративного хромирования. С этой целью для каждой из указанных операций рассчитаем количество ванн периодически непроточной промывки. Подставляя в формулу 1 исходные и табличные (прил. 1-7) значения, находим продолжительность непроточного периода работы 2-х, 3-х, 4-х, 5-ти, 6-ти, 7-ми и 8-ми ванн промывки. Затем после технологических ванн с **горячими растворами** (в рассматриваемом примере ванны матового и блестящего никелирования, а также хромирования) выбираем такое количество ванн периодически непроточной промывки, которое обеспечивает расход воды на промывку менее потерь воды при испарении из технологической ванны. После технологических ванн **схолодными растворами** (в рассматриваемом примере ванна блестящего меднения) выбираем такое количество ванн периодически непроточной промывки, которое около года работает без смены воды.

Операция блестящего меднения в сернокислом электролите следующего состава (г/л):

CuSO ₄ ·5H ₂ O	40-80
H ₂ SO ₄	160-220
NaCl, мг/л	60-80
Добавка RV-B, мл/л	3,0-5,5

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов меди) в ванне меднения $c_0 = 20$ г/л, предельная концентрация ионов меди в последней ступени промывки $c = 20$ г/л, предельная концентрация ионов меди в последней ступени промывки $n = 0,002$ г/л, удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,2$ л/м². Температура раствора комнатная (20-30 °С), рабочий диапазон катодной плотности тока 1-3 А/дм².

Подставляя в формулу 1 исходные и табличные (прил. 1-7) значения, находим следующие величины продолжительности непроточного периода работы 2-х, 3-х, 4-х, 5-ти, 6-ти, 7-ми и 8-ми ванн промывки, а также концентрации ионов меди в них (табл. 2).

Из приведённых данных видно, что в рассматриваемых условиях 5 ванн промывки будут работать в односменном режиме без замены воды 2220 ч, 277 смен или более 1 года (13 месяцев). Поэтому установим после ванны меднения 5 ванн промывки, работающих в периодически непроточном режиме, и заполним их дистиллированной водой или конденсатом.

Таблица 2

Количество ванн промывки	Конечная концентрация ионов меди в ваннах промывки по окончании непроточного периода, г/л								Продолжительность непроточного периода, ч/смен
	в 1-й, c_1	в 2-й, c_2	в 3-й, c_3	в 4-й, c_4	в 5-й, c_5	в 6-й, c_6	в 7-й, c_7	в 8-й, c_8	
2	0,3	0,02							70 / 8
3	1,6	0,07	0,02						429 / 53
4	4,1	0,46	0,035	0,002					1157 / 144
5	7,2	1,5	0,21	0,023	0,002				2220 / 277
6	10,2	3,2	0,7	0,12	0,017	0,002			3566 / 445
7	12,9	5,5	1,7	0,4	0,08	0,014	0,002		5149 / 643
8	15,0	8,1	3,3	1,0	0,3	0,06	0,012	0,002	6932 / 866

По окончании работы в непроточном режиме пяти ванн промывки образуется $1,45 \cdot 5 = 7,25$ м³ промывной воды с общей концентрацией ионов меди 1,8 г/л, то есть в ~11 раз разбавленный раствор следующего состава (г/л): CuSO₄·5H₂O 3,6-7,2 г/л, H₂SO₄ 14,4-19,8 г/л, ионы NaCl 5,4-7,2 мг/л, добавка RV-B 0,27-0,50 мл/л.

Полученный разбавленный электролит переливаем в промежуточную ёмкость с ТЭНами и упариванием получаем 363 л концентрата электролита с концентрацией компонентов в 20 раз больше, чем в промывной воде, и в 1,5 раза больше, чем в исходном электролите меднения. При этом 6887 л воды испарилось, на что было затрачено около 5020 кВт·ч электроэнергии.

Освободившиеся ванны промывки заполняем дистиллированной водой или конденсатом.

Проведённые эксперименты показали, что с помощью выпаривания из промывных вод ванн улавливания можно получать вполне работоспособные электролиты. При проведении дистилляции (выпаривания с конденсацией) при нормальном атмосферном давлении необходимо учитывать потери термостойких компонентов электролитов (солей аммония, некоторых органических веществ и т.д.), которые должны быть компенсированы при корректировке технологических ванн. В тоже время значительная доля потерь термостойких веществ оказывается в конденсате, тем самым мешая его использованию в качестве промывной воды. Например, конденсат после дистилляции хлористоаммонийных электролитов кадмирования и цинкования вследствие загрязнения соединениями аммония имеет удельную электропроводность в 30-50 раз больше, чем электропроводность дистиллированной воды. В тоже время конденсат после дистилляции разбавленного раствора блестящего серноокислого меднения не загрязнён и обладает электропроводностью, равной электропроводности дистиллированной воды. Снижение потерь компонентов достигается применением вакуумных выпарных установок, которые практически для всех процессов позволяют получать конденсат, годный для использования в промывных ваннах [2].

Вследствие того, что в рассматриваемом случае скорость испарения воды из промывных вод не имеет значения (можно выпаривать раствор в течение нескольких недель или месяцев), снизить потери термостойких веществ можно за счёт снижения температуры испарения воды. Для этого испаряющуюся воду не доводят до кипения, температуру воды поддерживают ниже температуры разложения термостойких веществ. Это позволяет выделить из промывной воды концентрат работоспособного электролита.

Операция матового никелирования в электролите следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140-200
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30-40
H_3BO_3	25-40
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60-80

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов никеля) $c_0 = 50$ г/л, предельная концентрация ионов никеля в последней ступени промывки $c = 50$ г/л, предельная концентрация ионов никеля в последней ступени промывки $n = 0,01$ г/л, средний удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,2$ л/м². Температура раствора 50°C, диапазон катодной плотности тока 0,5-2,0 А/дм², рН 5,0-5,5.

Определяем скорость испарения воды из технологической ванны.

Примерная скорость испарения воды [1] при 50 °С составляет 2,1 л/ч с 1 м² зеркала раствора. В рассматриваемом примере площадь зеркала электролита составляет 1,6 м². Следовательно, из ванны матового никелирования испаряется вода со скоростью **3,36 л/ч**.

Подберём количество ванн периодически непроточной промывки для обеспечения бессточной операции матового никелирования.

По величине концентрации Ni^{2+} в технологической ванне ($c_0 = 50$ г/л) и предельной концентрации Ni^{2+} в последней ванне промывки ($c_n = 0,01$ г/л) в приложениях 1-7 находим

табличные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 100 ч, трёх ванн – 544 ч, четырёх ванн – 1389 ч, пяти ванн – 2581 ч, шести ванн – 4059 ч, семи ванн – 5773 ч и восьми ванн – 7685 ч. В соответствии с формулой 1 найденные значения умножаем на η и получаем реальные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 85 ч, трёх ванн – 464 ч, четырёх ванн – 1185 ч, пяти ванн – 2202 ч, шести ванн – 3462 ч, семи ванн – 4924 ч и восьми ванн – 6555 ч.

По окончании непроточного режима воду из первой ванны промывки используем для подпитки технологической ванны, а воду из последующих ванн промывки используем для промывки деталей, для чего её переливаем в предыдущие промывные ванны (из второй ванны воду переливаем в первую, из третьей – во вторую, из четвертой – в третью и т.п.). Поэтому расход воды рассчитываем не делением объёма всех промывных ванн на продолжительность непроточного режима (так получены значения расхода воды на промывку, указанные в приложениях 1-7), а делением объёма только одной промывной ванны: для двух ванн $1450:85=17,06$ л/ч, для трёх ванн $1450:464=3,13$ л/ч, для четырёх ванн $1450:1185=1,22$ л/ч, для пяти ванн $1450:2202=0,66$ л/ч, шести ванн $1450:3462=0,42$ л/ч, семи ванн $1450:4922=0,29$ л/ч и восьми ванн $1450:6555=0,22$ л/ч.

Полученные значения расхода воды на промывку сравниваем со скоростью испарения воды из ванны никелирования 3,36 л/ч. Минимально необходимым количеством периодически непроточных ванн промывки является 3 ванны, для которых расход воды 3,13 л/ч меньше скорости потерь воды из ванны никелирования 3,36 л/ч.

По приложению 2 находим концентрацию Ni^{2+} в ваннах промывки: в первой 5,2 г/л, во второй 0,28 г/л, в третьей 0,01 г/л.

При этом реальный расход воды будет больше расчётного, минимально необходимого, чтобы обеспечить компенсацию потерь жидкости из ванны никелирования, то есть необходимо подавать в промывные ванны 3,36 л/ч вместо расчётного расхода воды 3,13 л/ч, что повысит качество промывки.

Максимально необходимая продолжительность непроточного периода составляет $1450:3,13=463$ часов, минимально необходимая – $1450:3,36=431$ час. При увеличении продолжительности непроточного периода больше максимально необходимой в последней ступени промывки увеличится концентрация отмываемого компонента сверх предельной концентрации и ухудшится качество промывки; при снижении продолжительности непроточного периода меньше минимально необходимой будет образовываться отработанной промывной воды больше, чем испаряется воды из ванны никелирования и появятся сточные воды.

Бессточную операцию матового никелирования деталей в рассматриваемом случае следует осуществлять таким образом: через 463 часа воду из первой промывной ванны сливают в сборник, из второй ванны воду переливают в первую, из третьей – во вторую, в третью ванну наливают дистиллированную воду или конденсат. После этого работа ванн промывки в непроточном режиме повторяется. В последующих циклах (после слива воды из первой ванны в сборник) в первую и вторую ванны заливается уже загрязнённая вода из второй и третьей ванн промывки соответственно, что должно привести к снижению продолжительности непроточного периода. Так, в первую ванну промывки заливается вода с концентрацией Ni^{2+} 0,28 г/л. Расчёты показывают, что концентрация Ni^{2+} 0,28 г/л в первой ванне промывки достигается за 16 ч. То есть продолжительность непроточного периода во втором и последующих циклах должна быть на 16 ч меньше расчётного и составлять $463 - 16 = 447$ ч. Но это значение всё равно больше минимально необходимой продолжительности 431 ч, то есть заполнение ванн частично загрязнённой водой хоть и уменьшает время, в течение которого ванны промывки могут работать без подачи воды, но превышает минимально необходимую продолжительность периодически

непроточного периода. В сборнике промывную воду подкисляют соляной кислотой до pH 5,0-5,5 и используют для корректировки уровня электролита в ванне никелирования.

Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника: по мере уменьшения уровня электролита в технологической ванне в неё доливают воду из первой ванны промывки, куда столько же воды заливают из второй ванны промывки и т.д. Для рассматриваемого случая необходимо в конце каждой смены примерно 27 л воды ($3,36 \cdot 8 = 26,9$ л) из первой ванны промывки перелить в ванну никелирования, 27 л воды из второй ванны промывки перелить в первую, 27 л воды из третьей ванны промывки перелить во вторую и 27 л дистиллированной воды залить в третью ванну.

Операция блестящего никелирования в электролите следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	260-300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40-60
H_3BO_3	35-40
Сахарин	0,7-1,5
1,4-Бутиндиол (100 %)	0,7
Фталимид	0,09

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов никеля) $c_0 = 80$ г/л, предельная концентрация ионов никеля в последней ступени промывки $c = 80$ г/л, предельная концентрация ионов никеля в последней ступени промывки $n = 0,01$ г/л, средний удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,2$ л/м². Температура раствора 60°C, рабочий диапазон катодной плотности тока 4,0-6,0 А/дм², pH 4,0-4,8.

Определяем скорость испарения воды из технологической ванны.

Примерная скорость испарения воды [1] при 60 °С составляет 3,91 л/ч с 1 м² зеркала раствора. В рассматриваемом примере площадь зеркала электролита составляет 1,6 м². Следовательно, из ванны блестящего никелирования испаряется вода со скоростью **6,25 л/ч**.

Подберём количество ванн периодически непроточной промывки для обеспечения бессточной операции блестящего никелирования.

По величине концентрации Ni^{2+} в технологической ванне ($c_0 = 80$ г/л) и предельной концентрации Ni^{2+} в последней ванне промывки ($c_n = 0,01$ г/л) в приложениях 1-7 находим табличные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 79 ч, трёх ванн – 463 ч, четырёх ванн – 1227 ч, пяти ванн – 2330 ч, шести ванн – 3717 ч, семи ванн – 5341 ч и восьми ванн – 7164 ч. В соответствии с формулой 1 найденные значения умножаем на n и получаем реальные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 67 ч, трёх ванн – 395 ч, четырёх ванн – 1047 ч, пяти ванн – 1987 ч, шести ванн – 3171 ч, семи ванн – 4556 ч и восьми ванн – 6111 ч.

Аналогично операции матового никелирования расход воды на промывку рассчитываем делением объёма одной промывной ванны на рассчитанную продолжительность непроточного режима: для двух ванн $1450:67=21,64$ л/ч, для трёх ванн $1450:395=3,67$ л/ч, для четырёх ванн $1450:1047=1,38$ л/ч, для пяти ванн $1450:1987=0,73$ л/ч, шести ванн $1450:3171=0,46$ л/ч, семи ванн $1450:4556=0,32$ л/ч и восьми ванн $1450:6111=0,24$ л/ч.

Полученные значения расхода воды на промывку сравниваем со скоростью испарения воды из ванны никелирования $6,25$ л/ч. Минимально необходимым количеством периодически непроточных ванн промывки является 3 ванны, для которых расход воды $3,67$ л/ч меньше скорости потерь воды из ванны никелирования $6,25$ л/ч.

По приложению 2 находим концентрацию Ni^{2+} в ваннах промывки: в первой $7,1$ г/л, во второй $0,32$ г/л, в третьей $0,01$ г/л.

При этом реальный расход воды будет больше расчётного, минимально необходимого, чтобы обеспечить компенсацию потерь жидкости из ванны никелирования, то есть необходимо подавать в промывные ванны $6,25$ л/ч вместо расчётного расхода воды $3,67$ л/ч, что повысит качество промывки.

Максимально необходимая продолжительность непроточного периода составляет $1450:3,67=395$ часов, минимально необходимая – $1450:6,25=232$ часа. При увеличении продолжительности непроточного периода больше максимально необходимой в последней ступени промывки увеличится концентрация отмываемого компонента сверх предельной концентрации и ухудшится качество промывки; при снижении продолжительности непроточного периода меньше минимально необходимой будет образовываться отработанной промывной воды больше, чем испаряется воды из ванны никелирования и появятся сточные воды.

Бессточную операцию блестящего никелирования деталей в рассматриваемом случае следует осуществлять таким образом: через 395 часов воду из первой промывной ванны сливают в сборник для последующей корректировки уровня электролита в ванне никелирования, из второй ванны воду переливают в первую, из третьей – во вторую, в третью ванну наливают дистиллированную воду или конденсат. После этого работа ванн промывки в непроточном режиме повторяется. В последующих циклах (после слива воды из первой ванны в сборник) в первую и вторую ванны заливается уже загрязнённая вода из второй и третьей ванн промывки соответственно, что должно привести к снижению продолжительности непроточного периода. Так, в первую ванну промывки заливается вода с концентрацией Ni^{2+} $0,32$ г/л. Расчёты показывают, что концентрация Ni^{2+} $0,32$ г/л в первой ванне промывки достигается за 12 ч. То есть продолжительность непроточного периода во втором и последующих циклах должна быть на 12 ч меньше расчётного и составлять $395 - 12 = 383$ ч. Но это значение всё равно больше минимально необходимой продолжительности 232 ч, то есть заполнение ванн частично загрязнённой водой хоть и уменьшает время, в течение которого ванны промывки могут работать без подачи воды, но превышает минимально необходимую продолжительность периодически непроточного периода. В сборнике промывную воду подкисляют соляной кислотой до pH $4,0-4,8$ и используют для корректировки уровня электролита в ванне никелирования.

Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника: по мере уменьшения уровня электролита в технологическую ванну доливают воду из первой ванны промывки, куда столько же воды заливают из второй ванны промывки и т.д. Для рассматриваемого случая необходимо в конце каждой смены 50 л воды ($6,25 \cdot 8 = 50$ л) из первой ванны промывки перелить в ванну никелирования, 50 л воды из второй ванны промывки перелить в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки перелить во вторую и 50 л дистиллированной воды залить в третью ванну.

Операция декоративного хромирования в электролите следующего состава (г/л):

CrO ₃	125-250
H ₂ SO ₄	1,2-2,5
Хромоксан	0,15-0,2

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов хрома) $c_0 = 130$ г/л, предельная концентрация ионов хрома в последней ступени промывки $c = 130$ г/л, предельная концентрация ионов хрома в последней ступени промывки $n = 0,01$ г/л, удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,3$ л/м². Температура раствора 60°C, рабочий диапазон катодной плотности тока 45-55 А/дм².

Определяем скорость испарения воды из технологической ванны.

Примерная скорость испарения воды [1] при 60 °С составляет 3,91 л/ч с 1 м² зеркала раствора. В рассматриваемом примере площадь зеркала электролита составляет 1,6 м². Следовательно, из ванны хромирования испаряется вода со скоростью 6,25 л/ч.

Кроме того, из-за обильного выделения водорода на катоде (вследствие низкого выхода хрома по току) в вентиляцию уносится в виде аэрозоля 0,05-0,1 л/ч электролита хромирования. Таким образом, суммарные потери жидкости для рассматриваемого случая хромирования составляет **6,3 л/ч**.

Подберём количество ванн периодически непроточной промывки для обеспечения бессточной операции декоративного хромирования.

По величине концентрации Cr⁶⁺ в технологической ванне ($c_0 = 130$ г/л) и предельной концентрации Cr⁶⁺ в последней ванне промывки ($c_n = 0,01$ г/л) в приложениях 1-7 находим табличные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 62 ч, трёх ванн – 393 ч, четырёх ванн – 1080 ч, пяти ванн – 2098 ч, шести ванн – 3397 ч, семи ванн – 4933 ч и восьми ванн – 6669 ч. В соответствии с формулой 1 найденные значения умножаем на n и получаем реальные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 35 ч, трёх ванн – 223 ч, четырёх ванн – 614 ч, пяти ванн – 1193 ч, шести ванн – 1932 ч, семи ванн – 2806 ч и восьми ванн – 3794 ч.

Аналогично операции матового и блестящего никелирования расход воды на промывку рассчитываем делением объёма промывной ванны на рассчитанную продолжительность непроточного режима: для двух ванн $1450:35=41,43$ л/ч, для трёх ванн $1450:223=6,50$ л/ч, для четырёх ванн $1450:614=2,36$ л/ч, для пяти ванн $1450:1193=1,22$ л/ч, шести ванн $1450:1932=0,75$ л/ч, семи ванн $1450:2806=0,52$ л/ч и восьми ванн $1450:3794=0,39$ л/ч.

Полученные значения расхода воды на промывку сравниваем со скоростью потери воды из ванны хромирования 6,3 л/ч. Минимально необходимым количеством периодически непроточных ванн промывки является 4 ванны, для которых расход воды 2,36 л/ч меньше скорости потерь воды из ванны хромирования 6,3 л/ч.

По приложению 3 находим концентрацию Cr⁶⁺ в ваннах промывки: в первой 25,3 г/л, во второй 2,63 г/л, в третьей 0,186 г/л и в четвёртой 0,01 г/л.

При этом реальный расход воды будет больше расчётного, минимально необходимого, чтобы обеспечить компенсацию потерь жидкости из ванны никелирования, то есть необходимо подавать в промывные ванны 6,3 л/ч вместо расчётного расхода воды 2,36 л/ч.

Максимально необходимая продолжительность непроточного периода составляет $1450:2,36=614$ часов, минимально необходимая – $1450:6,3=230$ час. При увеличении продолжительности непроточного периода больше максимально необходимой в последней ступени промывки увеличится концентрация отмываемого компонента сверх предельной концентрации и ухудшится качество промывки; при снижении продолжительности непроточного периода меньше минимально необходимой будет образовываться отработанной промывной воды больше, чем испаряется воды из ванны никелирования и появятся сточные воды.

Бессточную операцию хромирования деталей в рассматриваемом случае следует осуществлять таким образом: через 614 часов воду из первой ванны улавливания сливают в сборник для последующей корректировки уровня электролита в ванне хромирования, из второй ванны улавливания воду переливают в первую ванну, из третьей – во вторую, из четвёртой – в третью, в четвёртую ванну наливают дистиллированную воду или конденсат. После этого работа ванн промывки в непроточном режиме повторяется. В последующих циклах (после слива воды из первой ванны в сборник) в первую, вторую и третью ванны заливается уже загрязнённая вода из второй, третьей и четвёртой ванн промывки соответственно, что должно привести к снижению продолжительности непроточного периода. Так, в первую ванну промывки заливается вода с концентрацией Cr^{6+} 2,63 г/л. Расчёты показывают, что концентрация Cr^{6+} 2,63 г/л в первой ванне промывки достигается за 58 ч. То есть продолжительность непроточного периода во втором и последующих циклах должна быть на 58 ч меньше расчётного и составлять $614 - 58 = 556$ ч. Но это значение всё равно больше минимально необходимой продолжительности 230 ч, то есть заполнение ванн частично загрязнённой водой хоть и уменьшает время, в течение которого ванны промывки могут работать без подачи воды, но превышает минимально необходимую продолжительность периодически непроточного периода.

Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника: по мере уменьшения уровня электролита в ванну хромирования доливают воду из первой ванны промывки, куда столько же воды заливают из второй ванны промывки и т.д. Для рассматриваемого случая необходимо в конце каждой смены примерно 50 л воды ($6,3 \cdot 8 = 50,4$ л) из первой ванны промывки перелить в ванну хромирования, 50 л воды из второй ванны промывки перелить в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки перелить во вторую, 50 л воды из четвёртой ванны промывки перелить в третью и 27 л дистиллированной воды залить в четвёртую ванну.

Таким образом, бессточную технологию электроосаждения многослойного покрытия по схеме "матовое никелирование – блестящее меднение – блестящее никелирование – декоративное хромирование" на линии, основанной на механизированной линии МЛГ-315, организуем следующим образом.

После ванны матового никелирования устанавливаем 3 ванны, после ванны блестящего меднения – 5 ванн, после ванны блестящего никелирования – 3 ванны и после декоративного хромирования – 4 ванны промывки, работающие в периодически непроточном режиме. Схема техпроцесса, осуществляемого на такой линии, представлена на рис. 2.

На этой линии проводим следующие мероприятия:

– на операции матового никелирования в конце каждой рабочей смены 27 л воды из первой ванны промывки переливаем в ванну никелирования, 27 л воды из второй ванны промывки

переливаем в первую, 27 л воды из третьей ванны промывки переливаем во вторую и 27 л дистиллированной воды заливаем в третью ванну;

– на операции блестящего никелирования в конце каждой рабочей смены 50 л воды из первой ванны промывки переливаем в ванну никелирования, 50 л воды из второй ванны промывки переливаем в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки переливаем во вторую и 50 л дистиллированной воды заливаем в третью ванну;

– на операции декоративного хромирования в конце каждой рабочей смены 50 л воды из первой ванны промывки переливаем в ванну хромирования, 50 л воды из второй ванны промывки переливаем в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки переливаем во вторую, 50 л воды из четвёртой ванны промывки переливаем в третью и 27 л дистиллированной воды заливаем в четвёртую ванну;

– на операции блестящего меднения через каждые 11,2 месяца полученную загрязнённую промывную воду переливаем в ёмкость с ТЭНами и упариванием до получения 363 л концентрата электролита, испаряя при этом 6887 л воды и затрачивая около 5020 кВт·ч электроэнергии. Освободившиеся ванны промывки заполняем дистиллированной водой или конденсатом.

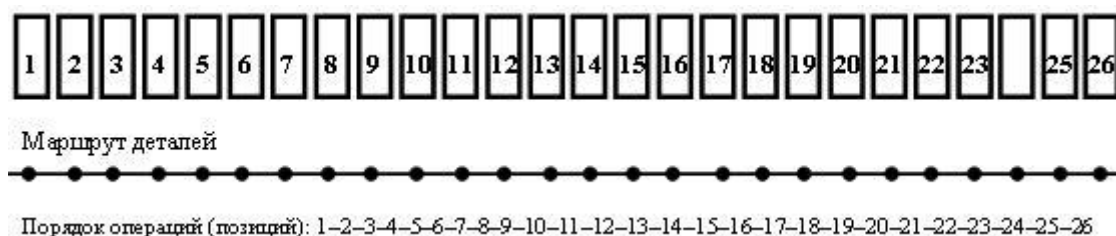


Рис. 2. Схема технологического процесса нанесения многослойного декоративного покрытия, осуществляемого на предлагаемой линии:

1 – загрузка-выгрузка, 2 – обезжиривание (на катоде и аноде), 3 – промывка в тёплой воде, 4 – промывка в холодной воде, 5 – активация, 6 – промывка в холодной воде, 7 – никелирование матовое, 8-10 – промывка-улавливание в холодной воде, 11 – меднение блестящее кислое, 12-16 – промывка-улавливание в холодной воде, 17 – никелирование блестящее, 18-20 – промывка-улавливание в холодной воде, 21 – хромирование, 22-25 – промывка-улавливание в холодной воде, 26 – сушка.

Как ни странно, помимо экологического рассмотренный пример обладает экономическим эффектом. Приведём сравнительный анализ затрат, необходимых для осуществления технологического процесса нанесения многослойного декоративного покрытия на двух линиях.

- 1) Разница в расходе химикатов для проведения техпроцесса состоит в том, что на линии МЛГ-315 необходимо компенсировать потери компонентов электролитов за счёт уноса поверхностью деталей в сточные воды, поступающие на станцию нейтрализации (табл. 3)
- 2) Разница в расходе воды состоит в том, что на линии МЛГ-315 после всех технологических операций используются проточные ванны промывки, для работы которых требуется значительное количество воды (табл. 4).
- 3) Разница в расходе химикатов, необходимом оборудовании и вспомогательной площади для обезвреживания стоков состоит в том, что сточные воды от линии МЛГ-315 подвергаются обезвреживанию путём перевода шестивалентного хрома в трёхвалентный и перевода тяжёлых металлов в малорастворимые гидроксиды с последующим осветлением сточных вод.

В линии МЛГ-315 образуются 50 л/ч хромсодержащих стоков с концентрацией 1,02 г/л CrO_3 или 0,530 г/л Cr^{6+} . При такой концентрации шестивалентного хрома и при $\text{pH}=1$ для перевода Cr^{6+} в Cr^{3+} требуется бисульфита натрия в соотношении 4 мг на 1 мг Cr^{6+} . На станцию нейтрализации с хромсодержащими стоками поступает 51 г/ч CrO_3 или 26,52 г/ч Cr^{6+} . Следовательно, для его обезвреживания требуется 106 г/ч или **215 кг/год бисульфита натрия**.