

## Экологические перспективные технологии цинкования, кадмирования и меднения

В общем машиностроительном цикле производства, гальванические процессы характеризуются особой спецификой, свойственной химическим технологиям. Это, с одной стороны, значительное потребление чистой воды, а с другой - последующее загрязнение отходами производства. Со сточной водой и шламами гальванического производства ежегодно выбрасываются в окружающую среду десятки тонн тяжелых металлов, общетоксический и генадотропный, эффекты которых хорошо известны.

В 70-х годах анализ состояния технического уровня гальванопроизводства на предприятиях тяжелого, транспортного и энергетического машиностроения показал, что для нанесения цинковых и кадмиевых покрытий широко пользовались цианистыми и фенольными электролитами, а также многокомпонентные электролиты аминокислот.

Высокая концентрация в этих электролитах ионов тяжелых металлов, цианистых соединений и фенола значительно усложняла обработку сточных вод и для защиты окружающей среды требовалось существенное увеличение затрат на обработку сточных вод и утилизацию шламов.

С ростом объема производства гальванотехника постепенно становилась одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды.

"Экологические проблемы, связанные со значительными масштабами применения в стране гальванических цинковых и кадмиевых покрытий, выдвинули на первый план в гальванотехнике задачу создания нетоксичных бесцианистых электролитов."

Задолго до разработки стратегии современной экологической политики в конце 60-х годов в ЦНИИТМАШе под руководством д-ра хим. наук А. В. Рябченкова были начаты работы по созданию прогрессивных и экономически перспективных бесцианистых технологий применительно к наиболее распространенным процессам нанесения цинковых, кадмиевых и медных покрытий.

На первом этапе развитие получили исследования комплексных бесцианистых электролитов на основе комплексов цинка и кадмия с полиэтиленполиамином и комплексов меди с полиэтиленполиамином и пиррофосфатом. Хотя в ряде случаев эти электролиты нашли практическое применение (главным образом для замены малопродуктивных электролитов аммиачного типа и кадмирования высокопрочных сталей), по ряду технологических показателей они существенно уступали цианистым электролитам. Кроме того, высокая концентрация комплексообразующих соединений повышала стоимость электролита и препятствовала удалению цинка из сточных вод, что резко сужало области применения электролитов этого типа. Стало очевидным, что для разработки более перспективных электролитов необходимо не только отказаться от использования высокотоксичных соединений, но и резко ограничить концентрацию органических комплексообразующих соединений в электролитах.

Детальные исследования процесса электроосаждения цинка в комплексных электролитах показали, что с ростом в молекуле аминов числа гемологических групп структура осадков и качество цинковых покрытий заметно улучшаются.

Электрохимические исследования также указывали на усиление адсорбционного взаимодействия комплексообразующих аминов с поверхностью цинкового электрода по мере увеличения их молекулярного веса [1].

Эти экспериментальные данные послужили основой для дальнейшего развития работ по созданию электролитов с применением органических соединений, обладающих одновременно комплексообразующими и поверхностно-активными свойствами, т. е. комплексообразующих полимеров. Логическим продолжением исследований в этом направлении было использование вместо полиэтилен-полиамина его более высокомолекулярного аналога – полиэтиленмина.

Результаты исследований процесса электроосаждения цинка в электролитах, содержащих полиэтиленмин, выполненных совместно с Институтом нефтехимического синтеза РАН, не только показали его более высокую эффективность по сравнению с низкомолекулярными аналогами, но и обнаружили его принципиальное

отличие — особый характер его влияния на процесс электрокристаллизации цинка в щелочных растворах, резкое, скачкообразное усиление ингибирующего эффекта с ростом потенциала и соответственно плотности тока [2].

Так, на примере полиэтиленimina был открыт полимерный эффект — способность некоторых высокомолекулярных соединений (в основном линейных азотсодержащих полимеров) эффективно влиять на процесс электрокристаллизации цинка и кадмия, обеспечивая заданную структуру покрытий в широком интервале плотности тока. Так же как и цианистый натрий, полимерные соединения выступают в роли ингибиторов кристаллизации. При этом эффективность полимерных соединений столь велика, что уже при их концентрации 0,2 г/л подавляется рост дендритов и порошкообразных отложений (в щелочных электролитах цинкатного типа) в интервале плотности тока от 0,1 до 10 А/дм<sup>2</sup>. При более высокой концентрации полимеров ухудшение структуры не наблюдается вплоть до очень высоких плотностей тока, превышающих 100 А/дм<sup>2</sup> [3].

Благодаря открытию полимерного эффекта начался совершенно новый этап в разработке бесцианистых процессов для нанесения гальванических цинковых покрытий, обеспечивший более высокий уровень технологических свойств и эффективность электролитов нецианистого типа. Достаточно сказать, что введение в электролит синтетических полимерных добавок концентрацией 0,6—2 г/л технологически эквивалентно применению цианидов концентрацией 50—100 г/л цианистого натрия [4].

Развитие исследований в этой области в дальнейшем, позволило, с одной стороны, разработать основные технологические принципы современных процессов нанесения цинковых и кадмиевых покрытий и создать несколько вариантов бесцианистых процессов щелочного цинкования, а с другой — сформулировать концепцию научного подхода к их совершенствованию.

Отметим, что на основе систематических исследований эффективности полимерных добавок в зависимости от их структуры, строения и способов получения, во-первых, наметился переход от эмпирического подбора эффективных ингибиторов кристаллизации к их целенаправленному синтезу. Во-вторых, сформулирован новый тезис — использование синтетических полимерных ингибиторов кристаллизации позволяет не только улучшить качество и блеск покрытий, но и существенно влияет на весь комплекс технологических свойств новых электролитов. При этом роль органических добавок из традиционного применения их в качестве блескообразователей расширилась до функции основного компонента электролита, определяющего как технологические, так и функциональные свойства защитных покрытий.

Бесцианистые процессы цинкования. Использование высокоэффективных полимерных ингибиторов кристаллизации, синтезированных в ИНХС РАН, позволило создать несколько вариантов бесцианистой щелочной технологии цинкования. Целенаправленный синтез этих соединений обеспечивает различные технологические параметры электролиза и свойства покрытий [4, 5] (табл. 1).

Полицинк 1 — первый отечественный процесс бесцианистого щелочного цинкования, при разработке которого выявлены эффективность и целесообразность замены цианистых соединений добавками синтетических полимеров, а в частности полиэтиленimina (ПЭИ) [4].

Полицинк 1А — процесс щелочного цинкования с модифицированным ПЭИ, обеспечивающий высокое качество цинковых покрытий без ограничения их толщины и возможность качественного нанесения лакокрасочных слоев.

Полицинк 3 — новый процесс щелочного цинкования с улучшенными технологическими характеристиками, отличительной особенностью которого явилось использование полимерных соединений гуанидина.

Этот электролит рекомендуется для нанесения полублестящих покрытий особенно при цинковании мелких деталей в барабанах. По рассеивающей способности соответствуют средне- и малоцианистым электролитам и с успехом их заменяет.

Полицинк 4 — рекомендуется для замены высокоцианистых электролитов. Он отличается большой универсальностью и может применяться при цинковании как мелких (крепеж, фурнитура и др.) в барабанах,

так и сложных по форме крупногабаритных изделий (шасси, короба, каркасы) на автоматических установках с объемом электролита более 10000 дм<sup>3</sup>. Преимущества данного электролита: очень широкий диапазон тока для получения качественных осадков цинка; отличная рассеивающая и кроющая способности, обеспечивающие экономию цинка в крупномасштабной гальванизации деталей; высокая пластичность и отсутствие образования пузырей в процессе нагрева покрытий.

В отличие от цианистых и аммиакатных электролитов цинкования в разработанных электролитах диапазон плотности тока для получения качественных осадков от концентрации основных компонентов (ионов цинка и щелочи) зависит мало, определяющее влияние на процесс электроосаждения оказывает введение в электролит полимерных добавок.

Качество, свойства и структура цинковых осадков, полученных в присутствии полимерных соединений, зависят также и от их строения: например, в присутствии ПЭИ при низкой плотности тока (0,2—1,0 А/дм<sup>2</sup>) осаждаются грубокристаллические с рыхлым черным налетом покрытия. Для улучшения качества покрытий в электролиты с ПЭИ (Полицинк 1, Полицинк 1А) вводят дополнительные добавки (тиомочевину, каптакс), а для повышения блеска —ароматические альдегиды. В электролиты с добавкой полигуанидина введение дополнительных соединений для получения блестящих покрытий не требуется.

В отличие от Полицинка 1 при использовании модифицированного ПЭИ (Полицинк 1А) и полигэнидина (Полицинк 3) можно наносить покрытия, обеспечивающие возможность пайки и сварки оцинкованных изделий, а также осаждают толстые и ненаводороженные слои цинковых покрытий (толщиной 24—30 мкм), что позволило применять эти электролиты при нанесении комбинированных покрытий (цинк + лакокрасочный слой).

В отличие от кислых и слабокислых электролитов в щелочных скорость осаждения определяется не только плотностью тока, но и катодным выходом металла по току, который зависит от плотности тока. При заданной рабочей плотности тока катодный выход металла в зависимости от состава электролита меняется. Снижение концентрации цинка в электролите приводит к падению выхода цинка по току тем в большей степени, чем выше плотность тока.

Возможность получения на сложнопрофилированных деталях равномерного слоя цинка определяется рассеивающей способностью электролита, зависящей как от поляризационных характеристик процесса электроосаждения цинка, так и катодного выхода цинка по току. Высокая рассеивающая способность характерна для цианистых электролитов, в которых катодный процесс отличается высокой поляризацией. Поляризационные характеристики процесса электроосаждения в разработанных электролитах определяются спецификой применяемых добавок. В зависимости от их типа, строения и способа получения изменяется как форма поляризационной кривой, так и общая величина катодной поляризации: в электролитах на основе ПЭИ она значительно меньше, чем в электролитах, содержащих полимеры гуанидина.

В разработанных электролитах, как и цианистых, наблюдается один и тот же характер зависимости выхода металла по току от плотности тока. Благодаря тому, что в местах высокой плотности тока водорода выделяется больше, а цинка меньше, равномерность распределения толщины слоя цинка по профилю детали улучшается вследствие меньшей разнотолщинности (отношения толщины цинка на участках с максимальной и минимальной плотностью тока). Поэтому в разработанных электролитах обеспечивается минимальный расход цинка для получения необходимой толщины покрытия.

Таким образом, щелочной электролит обеспечивает более экономное потребление цинка для защиты сложнопрофилированных деталей. В этом случае возможно наиболее эффективное использование анодов, химикатов, электрической энергии, т.е. решаются все проблемы ресурсосбережения. Рассеивающая способность электролита из технологической характеристики превращается в фактор экономический.

Разработанная технология была испытана и внедрена на Киевском радиозаводе для цинкования деталей телевизионной аппаратуры в барабанах и на подвесках. Таким образом, уже в 1974 году впервые в отечественной практике была осуществлена эффективная замена цианистых электролитов цинкования. В дальнейшем были проведены широкие эксплуатационные испытания и освоение новых процессов на ряде

предприятий отрасли (ПО «Уралмаш», ПО "Ижорский завод", ПО "НЗЛ", ПО "Турбомоторный завод", заводы "САМ", «Сатурн», ПО «ЗИЛ» и др.).

Бесцианистый процесс кадмирования. Для замены цианистых и кислых (на основе фенола) электролитов кадмирования разработан процесс бесцианистого кадмирования.

Впервые была реализована возможность применения в качестве высокоэффективных ингибиторов кристаллизации для процесса цинкования и кадмирования одной и той же добавки — полимеров гуанидина.

По сравнению с другими процессами кадмирования разработанный отличается следующими преимуществами: простотой состава и низкими концентрацией и расходом полимерного соединения; отсутствием высокотоксичных и аммониевых комплексообразующих соединений в электролите; высоким катодным выходом металла по току; низким наводороживанием, что позволило рекомендовать и широко использовать разработанный электролит для кадмирования деталей из высокопрочных сталей; широким диапазоном рабочих плотностей тока (0,5—5 А/дм<sup>2</sup>) и высокой скоростью осаждения; низкой коррозионной активностью электролита, что дает возможность вести процесс электроосаждения без опасности растворения или коррозии стальных деталей при их контакте с электролитом (в отсутствии тока); простотой схемы нейтрализации и регенерации основных компонентов в промывных сточных водах.

Отличительной особенностью электролита является высокая рассеивающая способность: он сопоставим со стандартными цианистыми электролитами и существенно превосходит кислые электролиты с добавками фенола или неионогенных ПАВ типа синтанол, ОС-20 и др. С одной стороны, это позволяет использовать его для покрытия деталей самого сложного профиля, в том числе при их кадмировании в барабанах и колоколах, а с другой — более экономно расходовать остродефицитный кадмий для защиты от коррозии деталей сложной формы.

Широкое внедрение в промышленность процессов бесцианистого меднения стали сдерживалось главным образом недостаточно высокой и надежной прочностью сцепления покрытий с основой.

Трудность получения хорошо сцепленных осадков при меднении стали в нецианистых электролитах, как известно, объясняется тем, что потенциал покрываемого металла (в частности железа) отрицательнее равновесного потенциала меди, вследствие чего возможно протекание контактного обмена и ухудшение связи кристаллизующегося на катоде осадка со стальной основой.

Именно по этой причине до настоящего времени на ряде машиностроительных предприятий используют цианистые электролиты меднения.

Недостатки нецианистых электролитов во многом обусловлены отсутствием единого теоретического подхода к проблеме получения прочно сцепленных покрытий на более электроотрицательной основе и эмпирическим подходом к разработке новых составов комплексных электролитов меднения. Для практического использования рекомендуются составы нецианистых электролитов меднения, обеспечивающие самопассивацию стали и, следовательно, исключающие контактное выделение меди. Однако прочность сцепления меди со сталью в этом случае существенно зависит от плотности тока электроосаждения, что затрудняет их использование при нанесении покрытий на изделия сложного профиля из-за неравномерности распределения тока по профилю детали.

Рассмотрение закономерностей контактного обмена на основе современных представлений о стальном электроде с медным покрытием как коррозионной системе позволило объяснить сложную взаимосвязь процессов анодного растворения стали, контактного обмена и прочности сцепления, характерную для комплексных электролитов.

Эти новые представления и полученные многочисленные экспериментальные данные о взаимосвязи прочности сцепления медных покрытий с особенностями анодного поведения стали в нецианистых электролитах позволили сформулировать исходные принципы разработки технологии осаждения прочно сцепленных покрытий при меднении стали и реализовать их применительно к пирофосфатным электролитам меднения следующим образом: некоррозионное воздействие электролита на сталь при погружении деталей в

электролит без тока предотвращается предварительной пассивацией стальной поверхности; исключение растворенья стальной основы катодной поляризацией достигается выбором состава электролита, обеспечивающего электроосаждение меди в широком диапазоне плотностей тока (0,26—2 А/дм<sup>2</sup>) в области термодинамической устойчивости стали.

Разработанная бесцианистая технология меднения стали на основе пирофосфата калия и меди позволила на изделиях сложного профиля получать прочносцепленные покрытия с основой (на уровне цианистых электролитов) без осложнения технологического процесса загрузкой под током и "толчком тока".

Новая технология меднения освоена в производственных условиях и применяется вместо стандартной цианистой на ряде предприятий (заводе "САМ", АО ПМЗ "Восход", НПО "Вега" и др.). Высокая рассеивающая способность электролита и технологичность разработанного процесса позволили использовать его для меднения стальных изделий как в стационарных ваннах, так и барабанных установках при скорости осаждения до 25 мкм/ч. В результате внедрения нового процесса эти предприятия отказались от применения высокотоксичных соединений, что способствовало значительному улучшению условий труда и экологической обстановки в гальванических цехах.

Таким образом, использование новых полимерных добавок позволило создать малокомпонентные электролиты, обеспечивающие заданный уровень технологических параметров при одновременном снижении в 2—5 раз концентрации ионов цинка и кадмия и исключении таких высокотоксичных компонентов, как фенол и цианиды.

Создание малоотходных бесцианистых технологий позволяет в полной мере реализовать принцип ресурсосбережения в гальванотехнике. Конкуренентоспособность нового поколения электролитов подтверждена результатами успешной замены цианистых электролитов на ряде машиностроительных предприятий Москвы, С.-Петербурга, Екатеринбургa и других городов.

В настоящее время бесцианистая щелочная технология цинкования, основанная на разработанных принципах, заняла доминирующее положение в отечественной промышленности.

Многолетние исследования, выполненные в ЦНИИТМАШе в области создания и внедрения бесцианистых электролитов для цинкования и кадмирования, явились основой для разработки концепции безотходного гальванического производства процессов цинкования и кадмирования. Эта концепция предполагает применение разработанных в ЦНИИТМАШе малоотходных технологий, высокоэффективных методов локальной очистки и организацию замкнутой водооборотной системы.

С использованием модельных растворов промывных вод после процессов цинкования и кадмирования выполнены экспериментальные исследования процесса извлечения (регенерации) ионов цинка и кадмия электрохимическим методом. Показана возможность эффективного применения углеродных волокнистых материалов для извлечения цинка из щелочных ванн улавливания и кадмия из серноокислых растворов. Определены условия, обеспечивающие извлечение цинка и кадмия из эзнм промывки на 99 % при остаточной концентрации ионов металла 0,1—1 мг/л.

В настоящее время в промышленных условиях успешно опробована локальная установка регенерации кадмия из кислого электролита, разработанного в ЦНИИТМАШе, на ПМЗ "Восход" (г. Павлово), которая обеспечила извлечение металла на 99 %.

Следующим этапом развития этого направления является разработка локальных установок регенерации металлов (цинка и др.) и создание систем с замкнутым водопотреблением на гальванических установках автооператорного типа. Использование подобных систем в гальваническом производстве позволит удовлетворить современные требования в отношении экологической безопасности (исключение загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов), ресурсосбережения (снижение расхода воды на 90—95 %), экологической эффективности (резкое снижение капитальных затрат на строительство и эксплуатацию очистных сооружений).