

С.С. Виноградов

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ
ПРОИЗВОДСТВО

Под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева

Выпуск 3
Приложение к журналу
"ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ"

Москва
«Глобус»
1998

С.С. Виноградов Экологически безопасное гальваническое производство. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.- М. : Производственно-издательское предприятие "Глобус", 1998. - 302 с.: 51 ил., 64 табл., 26 библиогр. назв.

Книга содержит экологические характеристики компонентов технологических растворов, базовые составы растворов и электролитов для обработки поверхности металлов. Даны характеристики систем промывки, описаны рациональные способы промывок и нормирования водопотребления. Показаны варианты компоновок гальванических линий и гальванического цеха, объемы и загрязненность промывных и сточных вод, а также технологические схемы очистки кислотно-щелочных и хромсодержащих сточных вод, технологические схемы очистки отработанных технологических растворов и электролитов, а также приведены сравнительные характеристики методов очистки. На примере конкретного гальванического цеха показана многовариантность как гальванического производства с точки зрения объема и состава сточных вод, так и способов организации систем очистки стоков, а также приведены принципы адаптации гальванического производства и различных систем очистки сточных вод. Описаны способы регенерации отработанных электролитов и схемы рекуперации отработанных растворов, а также способы утилизации гальванических шламов. Определены основные направления создания экологически безопасного гальванопроизводства.

Книга предназначена для инженерно-технических работников машиностроительных заводов, научно-исследовательских и проектно-конструкторских организаций, занимающихся разработкой технологий и оборудования для гальванических цехов, а также для студентов и аспирантов специальности "Технология электрохимических производств".

ISBN 5-89021-016-05

В 4702010201
И 18(03)-98

Предисловие	5
Раздел 1. Экологическая опасность технологических растворов гальванического производства и направления ее снижения	7
1.1. Воздействие компонентов растворов и электролитов на окружающую среду	7
1.2. Оценка экологической опасности гальванического производства	27
1.3. Базовые составы растворов и электролитов	37
Раздел 2. Рациональное водопотребление на промывочных операциях	97
2.1. Требования к качеству воды	95
2.2. Характеристика систем промывки	96
2.3. Требования к качеству промывки	101
2.4. Расчет расхода воды на промывку	103
2.5. Расчет концентраций веществ в промывных и сточных водах	106
2.6. Дополнительные меры по рационализации систем промывки действующего гальванического цеха	107
2.7. Нормированное водопотребление для различных способов промывки	117
2.7.1. Удельные нормы расхода воды на промывку после отдельных операций в зависимости от количества ступеней промывки	117
2.7.2. Удельные нормы расхода воды на промывку после отдельных операций в зависимости от схемы промывки	120
2.7.3. Удельные нормы расхода воды на промывку после отдельных операций в зависимости от режима работы промывных ванн	123
2.8. Контроль количества используемой воды	129
2.9. Контроль качества воды	130
Раздел 3. Состав и объем сточных вод гальванического производства	132
3.1. Состав и объем сточных вод от технологических процессов	132
3.2. Состав и объем сточных вод от цеха (участка) гальванопокрываний	151
Раздел 4. Базовые принципиальные схемы очистки промывных и сточных вод	162
4.1. Реагентный метод	164
4.1.1. Реагентная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов	164
4.1.2. Реагентная очистка цианосодержащих сточных вод	170
4.1.3. Реагентная очистка сточных вод от шестивалентного хрома	176
4.2. Электрокоагуляционный метод	180
4.3. Гальванокоагуляционный метод	186
4.4. Ионообменная очистка	189
4.5. Метод электрофлотации	196
4.6. Метод электродиализа	202
4.7. Метод обратного осмоса и ультрафильтрации	204
4.8. Метод электролиза, в том числе на объемно-пористых электродах	209

4.9. Сорбционный метод	211
4.10. Метод жидкостной экстракции	216
4.11. Метод дозированного выпаривания	220
4.12. Сравнительные характеристики методов очистки сточных вод	223
Раздел 5. Принципы адаптации гальванического производства и систем очистки сточных вод	228
Раздел 6. Регенерация (восстановление работоспособности) отработанных электролитов	241
6.1. Классификация методов обработки отработанных растворов и электролитов	243
6.2. Регенерация отработанных растворов и электролитов	250
6.2.1. Регенерация растворов обезжиривания	250
6.2.2. Регенерация травильных растворов	253
6.2.3. Регенерация электролитов цинкования	257
6.2.4. Регенерация электролитов кадмирования	264
6.2.5. Регенерация электролитов меднения	266
6.2.6. Регенерация электролитов никелирования	267
6.2.7. Регенерация хромсодержащих растворов и электролитов	273
Раздел 7. Рекуперация (утилизация в гальваническом производстве) отработанных технологических растворов	277
7.1. Рекуперация отработанных технологических растворов, содержащих шестивалентный хром	277
7.2. Рекуперация отработанных технологических растворов, содержащих щелочь	284
Раздел 8. Утилизация гальванических шламов	289
Раздел 9. Создание экологически безопасного гальванического производства	297
Литература	301

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гальванотехника получила широкое распространение в народном хозяйстве. Основной набор электролитов и технологических растворов можно считать сложившимся и в ближайшее время вряд ли следует ожидать радикальных изменений в области создания электролитов, которые вызвали бы резкий скачок в развитии гальванотехники. Экологические проблемы гальванотехники привлекают к себе широкое внимание в основном из-за продолжающегося загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов (ИТМ).

В то же время в обществе происходит понимание того, что дальнейшее развитие техники и технологии по пути создания новых продуктов с новыми качествами часто приходит в противоречие с условиями самой жизни на Земле, с нормальным функционированием природной среды. Поэтому получили развитие природоохранные технологии и в первую очередь для наиболее экологически вредных производств, в том числе гальванического производства.

В настоящее время сложилось два направления: развитие гальванотехники и разработка средств и методов очистки сточных вод, причем последнее направление получило свое развитие в сравнительно недавнее время. К сожалению оба направления развиваются самостоятельно и зачастую независимо друг от друга. На практике это привело к тому, что технологи-гальваники в силу своего образования и стоящих перед ними задач не имеют четкого представления о способах уменьшения вредного воздействия гальванопроизводства на окружающую среду, а специалисты-экологи рассматривают гальваническое производство как "черный ящик", выходными параметрами которого являются сточные воды самого разнообразного состава.

Автор ставил перед собой задачу объединения достижений как в области гальванопроизводства, так и в области экологических технологий в единый комплекс вопросов, одновременно полезных как для инженера-гальваника, так и для специалистов по охране окружающей среды. Особое внимание автор уделил рационализации промывных операций, которые являются связующим звеном между гальванопроизводством и очисткой

сточных вод. Автор вводит понятие “экологический критерий гальванического производства”, который учитывает состав электролитов, степень токсичности применяемых химикатов, способы промывки, эффективность работы очистных сооружений, степень регенерации и рекуперации компонентов технологических растворов, а также надежность захоронения твердых отходов.

В книге уделено внимание экологическим аспектам гальванопроизводства, рационализации водопотребления, способам очистки сточных вод, регенерации и рекуперации отработанных растворов, утилизации гальванических шламов, а также предложены принципы адаптации гальванопроизводства и систем очистки сточных вод. Предлагаемая вниманию читателей книга не претендует на систематическое и полное изложение основ гальванотехники и технологий по очистке сточных вод.

Автор выражает надежду, что приведенный материал поможет читателям найти правильный подход к проблемам создания экологически безопасного гальванического производства, и просит все замечания и предложения направлять по адресу редакции журнала “Гальванотехника и обработка поверхности”: 125047, Москва, Миусская площадь, 9, РХТУ им. Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП. Главному редактору, профессору В.Н.Кудрявцеву.

РАЗДЕЛ 1. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ СНИЖЕНИЯ

1.1. Воздействие компонентов растворов и электролитов на окружающую среду

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме.

Соединения металлов, выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему водоем - почва - растение - животный мир - человек. Например, соединения кадмия даже в малых концентрациях оказывают резко выраженное токсическое действие на рыб и другие водные организмы. Весьма вредны соединения шестивалентного хрома, который при концентрации в воде более 0,01 мг/л оказывает токсическое действие на микрофлору водоемов.

Многие химические вещества, поступающие в окружающую среду, в том числе и в водоемы, а через питьевую воду в организм человека, помимо токсического действия обладают канцерогенным (способны вызвать злокачественные новообразования), мутагенным (могут вызвать изменения наследственности) и тератогенным действием (способны вызвать уродства у рождающихся детей). Канцерогенное действие на теплокровных животных при поступлении в организм с питьевой водой оказывают мышьяк, селен, цинк и палладий, а при поступлении в организм другими путями - хром, бериллий, свинец, ртуть, кобальт, никель, серебро, платина. Тератогенное действие на животных в экспериментальных условиях оказали кадмий, свинец, мышьяк, кобальт, алюминий и литий. В опытах с радужной форелью описано мутагенное действие сульфида цинка, т.е. изменения в генах, которые могут проявляться не только в том поколении, когда возник новый признак, но и в последующих

поколениях. Некоторые неорганические соединения, например соединения хрома (IV), оказывают на людей аллергенное действие. Многие неорганические соединения даже в очень малых концентрациях оказывают вредное воздействие на рыб и их кормовые ресурсы. Большинство водных организмов более чувствительно к действию токсичных веществ, чем человек и теплокровные животные. Разные виды организмов неодинаково переносят действие неорганических соединений. Так, ЛК₅₀ (летальная концентрация, при которой гибнет 50% особей) кадмия составляет для циклопов 3,8 мг/л, а для дафний - 0,055 мг/л. Икра лососевых рыб более чувствительна, чем взрослые особи, к действию меди и цинка.

Кумуляция вредных неорганических соединений тканями рыб создает угрозу отравления людей, употребляющих такую пищу. Ртуть накапливается микроорганизмами, рыбами и их кормовыми ресурсами до высоких концентраций. А, например, кадмия обнаружено в тканях рыб в 200 раз больше, чем содержалось в воде, что подтверждено в опытах на молоди окуня черного большеротого и ушастого, продолжающихся 6 месяцев при концентрациях кадмия в воде 0,0005-0,85 мг/л. Ткани устриц из водоемов кумулируют свинец, ртуть, кадмий, цинк, медь и кобальт.

В крупных городах и промышленных центрах вредные вещества поступают в водоемы в виде различных соединений и смесей, оказывающих совместное, или так называемое комбинированное действие на организм человека, теплокровных животных, флору и фауну водоемов, на микрофлору очистных сооружений канализации. Это может быть: 1) синергизм или потенцирование, когда эффект действия больше простого суммирования; 2) антагонизм, когда действие нескольких ядов бывает меньше суммированного и 3) аддитивное или простое суммирование. Нередко наблюдаются и отступления от этой схемы. Кадмий в сочетании с цинком и цианидами в воде усиливает их действие, мышьяк является антагонистом селена. В опытах с радужной форелью токсичность смеси сульфидов цинка и меди в малых концентрациях была примерно такая же, как и каждого компонента в отдельности, а при высоких концентрациях наблюдался синергизм.

Физико-химические свойства воды - температура, содержание кислорода, жесткость и рН - влияют на токсичность многих

неорганических веществ. С повышением температуры воды увеличивается обмен веществ водных организмов и они получают больше яда. При увеличении общей жесткости воды с 20 до 260 мг/л по карбонату кальция средние летальные концентрации (ЛК_{ср}) различных соединений кадмия, меди, олова и свинца увеличиваются примерно в 100 раз. Увеличение рН с 6,6 до 8,0 также снижает токсичность многих веществ. Таким образом, в водоемах с малой жесткостью воды ядовитое действие металлов, как правило, будет больше, хотя и бывают исключения из этой закономерности. Поэтому снижение жесткости водопроводной воды может повысить токсичность содержащихся в ней металлов.

Некоторые неорганические соединения оказывают губительное действие на микроорганизмы очистных сооружений, прекращают или замедляют процессы биологической очистки сточных вод и сбраживание осадков в метантенках. Токсичные металлы в водоемах не подвергаются самоочищению, а наоборот, губительно действуют на флору и фауну и тормозят процессы самоочищения водоемов. Концентрация их в водоемах может уменьшаться за счет разбавления, осаждения на дне и частично усвоения флорой и фауной. Количество выпадающих в осадок веществ увеличивается при понижении скорости течения жидкости.

При использовании воды загрязненных водоёмов для орошения цветные металлы выносятся на поля и концентрируются в верхнем наиболее плодородном гумусосодержащем слое почвы. Концентрация металлов в этом слое приводит к снижению азотфиксирующей способности почвы и урожайности сельскохозяйственных культур, накоплению металлов выше допустимых концентраций в кормах и других продуктах.

По прогнозу до конца 2000 года тяжелые металлы займут одно из первых мест среди опасных факторов в общем загрязнении окружающей среды.

Ниже приведены данные о вредном воздействии на окружающую среду некоторых металлов и соединений, содержащихся в сточных водах гальванического производства. Вопросы непосредственного воздействия вредных веществ на человека и животных через кожный покров, органы дыхания и пищеварения достаточно подробно изложены в литературе по технике безопасности и производственной санитарии (например:

Вредные вещества в промышленности. Справочник. В 3-х томах/Под ред. Н.В.Лазарева. -Л.:Химия, 1976 г.).

Алюминий. Содержится в природных и незагрязненных водоисточниках в виде малотоксичных соединений и случаи отравления им людей и животных не описаны. Концентрация его в природных водах колеблется от 0,001 до 10 мг/л. Хлорид алюминия в концентрации 0,1 мг/л придает воде слабый горьковато-вяжущий привкус в 2 балла и запах в 2 балла (0 баллов - никакого привкуса/запаха, 1 - очень слабый, 2 - слабый, 3 - заметный, 4 - отчетливый и 5 баллов очень сильный привкус/запах) - 0,5 мг/л (на Al^{3+}). Нитрат алюминия в концентрации 0,1 мг/л (на Al^{3+}) сообщает привкус в 2 балла.

Влияние на человека и теплокровных животных. Отличается незначительным токсическим действием, но многие его растворимые в воде неорганические соединения, сбрасываемые в водоемы с промышленными сточными водами, сохраняются в растворенном состоянии длительное время и могут оказывать вредное действие на человека и теплокровных животных через питьевую воду. Наиболее ядовиты хлориды, нитраты, ацетаты, сульфаты и др. Растворимые в воде соединения алюминия накапливаются в тканях. Обществом стандартов США соединения алюминия по степени токсичности приравнены к мышьяку, никелю, меди и марганцу. Токсическое действие на человека при приеме внутрь оказывают следующие дозы соединений алюминия (мг/кг массы): а) ацетат алюминия 0,2-0,4; б) гидроокись алюминия 3,7-7,3; в) алюмокалиевые квасцы 2,9. ПДК для питьевой воды 0,5 мг/л.

Влияние на водные организмы. Наиболее вредные для рыб соединения алюминия - нитрат, хлорид и гидроксид. Менее токсичны сульфат и квасцы. Ион алюминия вредно действует на низшие водные организмы, участвующие в самоочищении водоемов и представляющие собой кормовые ресурсы для рыб, а также на микроорганизмы.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Алюминий оказывает вредное действие на растения, начиная с концентрации 1 мг/л воды. Поэтому использование алюминийсодержащих сточных вод для орошения сельскохозяйственных культур нецелесообразно, так как алюминий может погубить растения.

Железо. В природных водах и источниках питьевого водоснабжения содержание железа колеблется в больших пределах - от 0,01 до 26,0

мг/л. Железо в концентрации более 0,05 мг/л придает воде желтоватую окраску, а в концентрации 1 мг/л - металлический привкус. Сульфат и хлорид железа сообщают воде привкус в концентрации 0,1-0,2 мг/л. ПДК для питьевой воды 0,3 мг/л.

Влияние на человека и теплокровных животных. Соединения железа для людей и теплокровных животных при введении внутрь малотоксичны. ЛД₅₀ (летальная доза, при которой гибнет 50% особей) для крыс, получавших с питьевой водой растворимые соединения хлорида железа, составила 900 мг/кг массы. Абсолютная смертельная доза хлорида железа при приеме внутрь через сутки составила: для кроликов 890 мг/кг, для крыс 984-1986 мг/кг массы; сульфата железа - для кроликов 2778,8 мг/кг, для крыс - 1389-2778 мг/кг массы.

Влияние на водные организмы. При поступлении в водоемы хлоридов, сульфатов и нитратов железа оно выпадает в осадок в виде гидроксида. Но малые концентрации железа остаются в растворе и при низком значении рН оказывают токсическое действие на рыб и мелкие водные организмы. Железо в концентрации в воде 1000 мг/л убивает рыб за несколько часов. Механизм вредного действия железа на рыб сводится к тому, что железо, находящееся в воде в виде гидроксида, осаждаясь на слизистой оболочке жабр рыб, закупоривает их и разъедает. В щелочной среде железо губельно для рыб даже в концентрации 0,9 мг/л. Для карпа железо губельно в концентрации 0,9 мг/л при рН 5,5 и ниже; для щуки, линя и форели железо губельно в концентрации 1-2 мг/л при рН 5,0-6,7; при концентрации 0,52 мг/л оболочка икры байкальского омуля покрывалась хлопьями оксида железа (III) и почти утрачивала механическую прочность, что вызывало нарушение газообмена эмбриона с окружающей средой и гибель икры. Вредная концентрация хлорида железа (III) составляет (на ион железа) для водного ослика 5 мг/л, для молоди дафний 18 мг/л, для взрослых дафний 21 мг/л через 48 часов.

Железо в концентрации 1,25 мг/л снижает БПК₅ (биологическое потребление кислорода за 5 суток) разведенных сточных вод на 1,51 мг/л по сравнению с контрольными пробами. Хлорид железа (II) в сточных водах в концентрации 5 мг/л (на ион железа) задерживает образование активного ила на очистных сооружениях и сбрасывание осадка в метатенках; при этой концентрации гибнет микрофлора биологических фильтров.

Кадмий. Содержится в природных водах и даже в атмосферных осадках. Концентрация кадмия в воде составляет в среднем 0,0013 мг/л. Максимальная концентрация кадмия, которая была обнаружена в питьевой воде, составляла 3,94 мг/л. При использовании пластмассовых труб для прокладки водопроводных сетей кадмий обнаруживается в питьевой воде. При концентрации кадмия более 2 мг/л вода становится мутной, а при 25 мг/л ощущается вяжущий привкус.

Влияние на человека и теплокровных животных. Кадмий относится к числу особо ядовитых веществ. Смертельная доза для человека составляет 150 мг/кг массы через 1,5 ч после поступления в организм. Смертельная доза для собак - 150-600 мг/кг массы, для мышей 50-100 мг/кг массы, для кроликов 300-500 мг/кг массы.

Кадмий способен накапливаться в организме, особенно сильно в печени, почках, поджелудочной и щитовидной железах. В опытах на хомяках доказано тератогенное и мутагенное действие кадмия на организм.

Влияние на водные организмы. При концентрации кадмия в воде 0,00017 мг/л снижается репродукция дафний; при концентрации 0,008 мг/л наблюдается гибель форели. При концентрации хлорида кадмия 0,001 мг/л наблюдается гибель карпа через 8,7-18 часов; 0,0026 мг/л - гибель дафнии; 0,01 мг/л - гибель караса через 8-18 часов и форели через 7 суток. При концентрации нитрата кадмия 0,1 мг/л - гибель водорослей и дафний; 0,118 мг/л - гуппий; 0,3 мг/л - гибель колюшки через 7 суток.

Выше было отмечено кумулятивное действие кадмия на водные организмы. Даже при кратковременном пребывании в аквариуме с кадмием (одна неделя) в печени рыб обнаружено кадмия 4,91-6,71 мг/кг массы и в почках 2,26-4,13 мг/кг массы.

Сульфат кадмия в концентрации 0,1 мг/л тормозит БПК₅ речной воды, а 1 мг/л - сточных вод. При концентрации кадмия в воде 0,1 мг/л БПК₅ снижается на 18-24 % и угнетаются процессы нитрификации (превращение аммонийных ионов в нитрит-ионы и потом в нитрат-ионы под действием нитрифицирующих микроорганизмов).

Кадмий в концентрации 1-5 мг/л вредно действует на очистные сооружения канализации. Сбраживание осадков сточных вод в метатенках замедляется при концентрации кадмия 1 мг/л.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Кадмий в воде при концентрации 28 мг/л при поливе причиняет вред сахарной свекле. Хлорид, нитрат и сульфат кадмия в концентрации 50 мг/л токсичны для растений. ОДК кадмия (ориентировочно допустимые концентрации) с учетом фона 0,5 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 1,0 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 2,0 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв.

Кобальт. В природных водах содержится в концентрациях 0,0001-0,001 мг/л.

Влияние на человека и теплокровных животных. Токсическое действие на молодых телят соединения кобальта оказывают при поступлении внутрь в дозе 0,9 мг/кг массы, гибель собак вызывает доза 30 мг/кг массы. Нитрат кобальта при приеме внутрь в дозе 250 мг/кг массы вызывает гибель кроликов.

Соединения кобальта проявляют канцерогенное и мутагенное действие.

Влияние на водные организмы. Летальные концентрации кобальта (II) для линя составляют 150 мг/л, для карпа - 125 мг/л, для радужной форели - 35 мг/л, для бокоплава - 8 мг/л, для корюшки и карася - 10 мг/л. ЛК₅₀ составляет для дафний - 1,32 мг/л, для циклопов - 15,5 мг/л.

Кобальт снижает способность воспроизводства дафний в концентрации 0,01 мг/л, он кумулируется из воды тканями водных организмов и обнаружен в теле речных моллюсков в количестве 0,3 мг/кг и речных рыб 0,09 мг/кг массы.

Кобальт в концентрации 5 мг/л тормозит процессы самоочищения водоемов. Хлорид кобальта в концентрации 0,9 мг/л (по металлу) снижает БПК₅ разведенных сточных вод на 5%, в концентрациях 5-10 мг/л тормозит БПК₅ сточных вод, их аммонификацию и нитрификацию. Хлорид кобальта в концентрации 64 мг/л снижает БПК₅ разведенных сточных вод на 50%.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Соединения кобальта токсичны для растений при поливе сточными водами, содержащими хлорида и нитрата кобальта в концентрации каждого 0,3 мг/л, а сульфата при 0,1 мг/л. Кобальт оказывает вредное действие на помидоры в концентрациях 0,1-0,27 мг/л, на лен - в концентрации 1 мг/л, на сахарную свеклу - 5,9 мг/л. Сульфат

кобальта в концентрации 2 мг/л (по металлу) задерживает рост растений и приводит к их засыханию. Кобальт кумулируется овощами, что было установлено при поливе сточными водами, содержащими кобальт.

Марганец. В реках марганец содержится в концентрациях 0,001-0,16 мг/л, в водопроводной воде средняя концентрация 0,05 мг/л.

Марганец в концентрации более 0,05 мг/л окрашивает воду в темный цвет, в концентрации 0,1 мг/л делает воду мутной, металлический привкус воды появляется при концентрации 0,5 мг/л. Хлорид марганца в концентрации 1 мг/л и сульфат марганца в концентрации 4 мг/л (по металлу) придают воде привкус в 1 балл, а диоксид марганца при концентрации 10 мг/л окрашивает воду и снижает её прозрачность. ПДК для питьевой воды 0,1 мг/л.

Влияние на человека и теплокровных животных. Марганец предположительно оказывает мутагенное действие на теплокровных животных.

Влияние на водные организмы. Для водных организмов марганец малотоксичен. Смертельная концентрация марганца в воде составляет для бокоплава - 70 мг/л, для радужной форели - 100 мг/л, для карпа - 650 мг/л, для дафний - 50 мг/л; токсическая концентрация составляет для бокоплава - 15 мг/л, для радужной форели - 75 мг/л, для карпа - 600 мг/л. Наиболее токсичен хлорид марганца. Хлорид марганца вызывает гибель карпозубой рыбы при концентрации марганца 12 мг/л (по металлу) через 6 суток, дафний - при концентрации 50 мг/л (по металлу). Перманганат калия токсичен для карася в концентрации (по марганцу) 10 мг/л, нитрат марганца в концентрации 50 мг/л проявляет токсичность для корюшки через 160 часов.

Марганец снижает БПК₅ воды по сравнению с контрольной пробой при концентрации 0,001 мг/л - на 2 %, при 0,01 мг/л - на 10 %, при 0,1 мг/л - на 21 %, при 0,5 мг/л - на 24 %, при 1,0 мг/л - на 29 %. Марганец не оказывает влияние на БПК₅ воды даже в концентрации до 100 мг/л.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Марганец оказывает токсическое действие на растения в концентрации 2 мг/л; на бобовые 1-10 мг/л, на рассаду апельсинов и мандаринов 5 мг/л, на помидоры 5-10 мг/л, на соевые бобы и лен 10-25 мг/л.

Медь. В природных водах и источниках водоснабжения нашей страны содержится в небольших концентрациях, как правило,

порядка 10^{-3} мг/л. Следует отметить большие колебания в концентрациях меди в водоемах и источниках водоснабжения - от 0,001 до 0,98 мг/л. Вблизи меднорудных предприятий - до 100 мг/л.

Медь придает воде неприятный привкус при концентрации 1,5 мг/л, окрашивает воду при концентрации 0,5 мг/л и снижает её прозрачность при концентрации 1,0 мг/л.

Влияние на человека и теплокровных животных. Смертельная доза для человека составляет 10 г/кг массы, доза 60-100 мг/кг массы вызывает тошноту, рвоту, гастроэнтерит, а доза 10-30 мг/кг массы не оказывает токсического действия при потреблении меди внутрь в течение нескольких недель.

ЛД₅₀ для теплокровных животных при приеме внутрь составляет (на металл): хлорида меди - 140 мг/кг, карбоната меди - 159 мг/кг, сульфата меди - 300 мг/кг, нитрата меди - 340 мг/кг массы. Медь в концентрации 1 мг/л токсична для сельскохозяйственных животных. По некоторым сведениям медь проявляет мутагенное действие. ПДК для питьевой воды 1,0 мг/л.

Влияние на водные организмы. ЛК₅₀ для рыб 0,002 мг/л, для дафний - 0,005 мг/л, для сине-зеленых водорослей - 0,01 мг/л.

БПК₅ разведенных сточных вод снижается при концентрации меди 0,001 мг/л на 7 %, при 0,05 мг/л - на 24 %, при 0,1 мг/л - на 37 %, при 0,5 мг/л - на 46 %. БПК₅ сточных вод снижается при концентрации меди 0,04 мг/л на 10 %, при 0,05 мг/л - на 20 %. При концентрации меди 0,01 мг/л тормозятся процессы самоочищения водоемов. При концентрации 0,4-0,5 мг/л медь губительно действует на микрофлору и тормозит биологические процессы очистки сточных вод, задерживает размножение микроорганизмов, аммонификацию и нитрификацию сточных вод; при концентрации меди 1,0 мг/л заметно тормозятся процессы аэробной очистки сточных вод активным илом, уменьшается количество окисленного азота в сточных водах, задерживается образование активного ила.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Поступая со сточными водами в почву при поливе, медь кумулируется почвой и растениями, оказывает на них вредное действие, начиная с концентрации 0,1 мг/л. ОДК с учетом фона 33 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 66 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 132 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв.

Никель. В реках России никель содержится в концентрациях 0,0008-0,0056 мг/л. В источниках водоснабжения он обнаружен в количестве в среднем 0,0117 мг/л.

Сульфат и хлорид никеля сообщают воде металлический привкус в концентрации 50 мг/л, окрашивают воду в концентрации 1000 мг/л, на запах не ощущаются. В концентрации 1 мг/л никель заметно увеличивает мутность воды.

Влияние на человека и теплокровных животных. Смертельная доза для теплокровных животных составляет 34 мг/кг массы, для собак - 10-20 мг/кг массы.

Никель способен вызывать аллергические реакции ("никелевая чесотка", экзема), всасываться кожей и оказывать общетоксическое действие. По некоторым данным никель обладает канцерогенным и мутагенным действием.

Влияние на водные организмы. Нахождение в воде, загрязненной никелем в концентрациях, указанных ниже, в течение 96 часов приводит к гибели следующих водных организмов: комаров - 8,6 мг/л, гаммарид - 13,0 мг/л, моллюсков - 11,4 мг/л, щетинкового червя - 14,1 мг/л, улиток - 14,3 мг/л. Токсическое действие проявляется на гольяна при концентрации 0,38 мг/л, на бокоплава - при 2,5 мг/л, на радужную форель - при 25,0 мг/л, на карпа - при 45,0 мг/л.

Начиная с концентрации 1,0 мг/л, никель снижает эффективность биологической очистки сточных вод, ослабляет интенсивность процессов нитрификации активного ила, значительно снижает аэробное окисление сточных вод на биологических фильтрах; при концентрации 2,0 мг/л никель оказывает токсическое действие на микрофлору метантенков и тормозит сбраживание осадка.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Вредное действие на растения при поливе вызывает концентрация никеля 0,5 мг/л. Никель вызывает хлороз овса при концентрации 1 мг/л, а при концентрации 2,5 мг/л - задержку роста. Сульфат никеля в концентрации 2,5 мг/л вызывает гибель растений. ОДК с учетом фона 20 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 40 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 80 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв.

Олово. Олово содержится в реках в концентрациях 10^{-3} мг/л, а в источниках водоснабжения - 10^{-4} - 10^{-2} мг/л.

Влияние на человека и теплокровных животных. Отравления людей соединениями олова при их поступлении в организм человека с питьевой водой не известны. Крысы переносят без вреда олово (в виде тартрата) в суточном рационе питания в количестве 25 мг/кг массы в течение 4-12 месяцев. Доза олова 20 мг/кг массы в виде тартрата или хлорида при поступлении в организм кошек переносится ими без заметного вреда в течение 3 месяцев.

Влияние на водные организмы. Олово оказывает токсическое действие на рыб в концентрации 2 мг/л, снижает способность воспроизведения дафний при 0,35 мг/л. Средняя смертельная концентрация сульфата олова (по металлу) при действии в течение 96 часов для гольяна составляет: в мягкой воде - 0,78 мг/л, в жесткой воде - 33,4 мг/л.

Олово в концентрации 9 мг/л тормозит сбразивание осадка в метантенках.

Свинец. В природных водах свинец содержится в концентрациях 0,001-0,023 мг/л.

В бытовых сточных водах содержание свинца составляет в среднем 0,48 мг/л, а в осадке метантенков 2 мг/кг.

Свинец придает воде металлический привкус в концентрации 2 мг/л. Концентрация нитрата, ацетата и хлорида свинца - 100 мг/л придает воде привкус в 2 балла. Концентрация свинца 300 мг/л придает воде кислый привкус.

Влияние на человека и теплокровных животных. При концентрации свинца в питьевой воде 0,042-1,0 мг/л наблюдались случаи хронического отравления людей.

Свинец обладает синергическим действием и увеличивает токсичность других металлов. По некоторым данным свинец проявляет мутагенное действие на организм.

Острое отравление теплокровных животных при поступлении в организм внутрь вызывают сравнительно большие дозы свинца. Минимальная смертельная концентрация для морских свинок составляет: в случае карбоната свинца - 1000 мг/л, оксида свинца - 2000 мг/л, хлорида свинца - 1500-2000 мг/л, нитрата свинца - 2000 мг/л. При приеме внутрь соединений свинца с питьевой водой в течение длительного времени токсические концентрации значительно меньше - 0,18 мг/л (по свинцу). В опытах на крысах фосфат свинца оказывал канцерогенное действие. ПДК для питьевой воды 0,03 мг/л.

Влияние на водные организмы. Нитрат свинца оказывает губительное действие на рыб в концентрации 0,1-0,16 мг/л, на бактерии - 0,5 мг/л, на дафнии - 5,0 мг/л; хлорид свинца - на рыб в концентрации 0,33-1,0 мг/л, на простейшие организмы - 0,01-0,5 мг/л, на дафнии - 0,5 мг/л; сульфат свинца - на рыб в концентрации 25,0 мг/л, на простейшие организмы - 0,5 мг/л; ацетат свинца - на рыб в концентрации 0,4-2,8 мг/л.

Концентрация свинца 0,1 мг/л тормозит биохимические процессы самоочищения водоемов, а 0,5 мг/л угнетает нитрификацию сточных вод. В концентрации 0,015 мг/л заметно снижает БПК₅ сточных вод, а в концентрации 0,35 мг/л снижает на 10 %. Нитрат свинца в концентрации 0,1 мг/л в небольшой степени тормозит процессы минерализации сточных вод и снижает БПК₅ на 4,4 %, 1 мг/л снижает БПК₅ на 23 %, а 1,2 мг/л - на 25 %. Хлорид свинца в концентрации 0,3-0,5 мг/л заметно снижает БПК₅ сточных вод.

Свинец в концентрации 0,07 мг/л вредно действует на очистные сооружения канализации, в концентрации 0,1 мг/л вредно действует на активный ил аэротенков и биофильтры, затрудняет биологическую очистку сточных вод. Свинец в концентрации 1 мг/л губительно действует на аэробные бактерии. Безвредная концентрация, не оказывающая тормозящего действия на сбраживание осадка в метантенках, составляет 4,2 мг/л.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Свинец способен кумулироваться почвой и растениями. Свинец токсичен для растений в концентрации более 5 мг/л. ОДК с учетом фона 32 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 65 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 130 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв.

Серебро. В природных водах содержится в концентрациях 0,0001-0,085 мг/л, в питьевой воде - 0,0008 мг/л.

Концентрации 0,00001-0,5 мг/л не изменяют органолептических свойств воды.

Влияние на человека и теплокровных животных. В повышенных концентрациях серебро в питьевой воде оказывает токсическое и кумулятивное действие на организм, смертельная доза нитрата серебра для человека составляет 10 г. Серебро в концентрации 0,01 мг/л, применяемой для стерилизации воды, не оказывает на людей токсического действия, не раздражает

слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта, не изменяет вкуса воды.

Многие соли серебра при поступлении в организм в суммарном количестве 1 г вызывают аргирию - окрашивание в голубовато-серый цвет кожи, глаз, слизистых оболочек. Безвредная для людей доза серебра (по металлу) 0,0025 мг/кг массы или концентрация 0,05 мг/л. В опытах на крысах доказано канцерогенное действие серебра.

Влияние на водные организмы. Серебро в концентрации 0,000001-0,5 мг/л вызывает гибель микроорганизмов; 0,003 мг/л (нитрат) - гибель колюшки, 0,004 мг/л - гибель 50 % особей гуппи, молоди лосося, других рыб; 0,005 мг/л - гибель рыб и дафнии; 0,01 мг/л - гибель бактерий; 0,04 мг/л оказывает токсическое действие на кишечную палочку.

Серебро в концентрации 0,03 мг/л снижает БПК₅ разведенных сточных вод на 25 %, а 1 мг/л - на 81 %. Нитрат серебра в концентрации 10 мг/л снижает содержание кислорода в водоеме на 84 %, а тиосульфат серебра не оказывает действия даже в концентрации 100 мг/л.

Хлорид серебра при концентрации 10 мг/л снижает эффект биологической очистки сточных вод канализации на 43 %, а тиосульфат серебра при этой концентрации не оказывает вредного действия.

Стронций. В поверхностных водах содержится в концентрациях 0,06-5,0 мг/л.

Порог восприятия привкуса для хлоридов стронция - 13 мг/л, для нитрата стронция - 12 мг/л; порог восприятия запаха - концентрации в 20-30 раз большие.

Влияние на человека и теплокровных животных. При поступлении в организм в больших дозах стронций оказывает общетоксическое действие, главным образом как нервный и мышечный яд. Гидроксид стронция вызывает ожоги слизистой оболочки и кожи. При попадании в глаза даже в ничтожных концентрациях причиняет глубокие повреждения. Соли стронция при приеме внутрь вызывают понос и параличи. Из соединений стронция наибольшей токсичностью отличается салицилат стронция, наименьшей - бромат, промежуточное место по токсичности занимают иодат, нитрат и лактат.

ЛД₁₀₀ нитрата стронция при приеме внутрь составляет для мышей 3 г/кг, для крыс 5 г/кг массы; ЛД₅₀ для мышей при введении внутрь составляет 2166,6 мг/кг, а для крыс - 3000 мг/кг массы. В продолжительных по времени опытах на белых мышах и кроликах при поступлении в организм с питьевой водой безвредной была концентрация стронция 2,8 мг/л. ПДК для питьевой воды 7,0 мг/л.

Влияние на водные организмы. В концентрации 42 мг/л стронций снижает воспроизводство потомства у дафний. ЛК₅₀ стронция составляет для дафний 75 мг/л, для циклопов - 300 мг/л. Нитрат стронция в концентрациях более 1500 мг/л оказывает губительное действие на рыб.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Стронций в воде в концентрации 100 мг/л оказывает токсическое действие на растения.

Вредное влияние на процессы самоочищения водоемов стронций оказывает в очень больших концентрациях.

Хром. Поверхностные воды содержат хром в концентрациях 10^{-2} - 10^{-3} мг/л, но в ряде случаев максимальная его концентрация много выше - достигает 0,112 мг/л, в водопроводной воде - средняя концентрация составляет 0,0023 мг/л, максимальная - 0,079 мг/л. Соединения хрома (VI) в водоемах очень стабильны; в анаэробных условиях хром (VI) переходит в хром (III), соединения которого выпадают в осадок. В щелочной среде осаждение происходит быстрее.

Хромат и бихромат калия в концентрации 1 мг/л придают воде горький привкус интенсивностью в 3 балла; запах не ощущается даже в концентрации 50 мг/л. Сульфат хрома при концентрации 4 мг/л (по металлу) придает воде неприятный привкус, при 2 мг/л - окрашивает воду в голубоватый цвет, при 1 мг/л увеличивает мутность воды.

Влияние на человека и теплокровных животных. Соединения хрома (VI) оказывают на организм общетоксическое, раздражающее, кумулятивное, аллергенное, канцерогенное и мутагенное действие. При поступлении в организм собаки с питьевой водой в дозе 1,8 мг/кг массы в течение суток бихромат калия вызывает рвоту, понос, потерю аппетита, затрудненное дыхание, замедленное кровообращение; одноразовая доза 2,3 мг/кг массы вызывает гибель животного.

Влияние на водные организмы. ЛК₅₀ хрома (VI) для рыб 30-50 мг/л, для лососевых рыб опасна даже концентрация хрома (VI) 0,02

мг/л. ЛК₅₀ хрома (III) для рыб 117 мг/л. ЛК₅₀ хрома (VI) для дафний составляет 0,022 мг/л, для циклопов - 10 мг/л.

Соединения хрома (VI) и хрома (III) губительно действуют на флору и фауну водоемов и тем самым тормозят процессы самоочищения. При концентрации хрома (VI) 0,001 мг/л БПК₅ сточных вод снижается на 1,4 %; при 0,01 мг/л БПК₅ сточных вод снижается на 5,7 %; при 0,05 мг/л тормозится нитрификация сточных вод; при концентрации хрома (VI) 0,1 мг/л БПК₅ сточных вод снижается на 13-15,8 %, замедляется аммонификация и угнетается нитрификация сточных вод. Хром (III) оказывает менее вредное действие на процессы самоочищения водоемов и снижает БПК₅ сточных вод при концентрации 1 мг/л на 10 %. Из отдельных соединений хрома (III) особенно вредное действие на процессы самоочищения водоемов оказывают хлорид и сульфат.

Хром (VI) в концентрации 1 мг/л приводит к заметному уменьшению образования осадка в отстойниках, резко усиливает образование пленки на поверхности биофильтров, а при концентрации 2-5 мг/л оказывает токсическое действие на микрофлору сооружений биологической очистки сточных вод.

Хром (III) в концентрации 1 мг/л задерживает сбраживание осадка на очистных сооружениях, а 10 мг/л тормозит сбраживание осадка в метантенках. При низкой температуре выпадение в осадок соединений хрома (III) замедляется, поэтому отстойники должны находиться в отапливаемых помещениях, иначе зимой осаждение происходить не будет.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Хром в концентрации 5 мг/л вредно действует на растения, при концентрации 10 мг/л - наблюдается заметно выраженный хлороз, а при 15 мг/л задерживается рост. В присутствии никеля вредное действие хрома проявляется при концентрации 2 мг/л. Хром кумулируется в тканях растений.

Все эти данные свидетельствуют о невозможности использования хромсодержащих вод для полива сельскохозяйственных культур.

Цинк. В природных водах цинк содержится в концентрациях 0,0001-5,77 мг/л.

При концентрации 2 мг/л воде сообщается привкус, при 5 мг/л появляется вяжущий привкус, опалесценция, пескоподобный осадок.

При 30 мг/л вода становится непригодной для питья по вкусу и приобретает мутный молочный цвет.

Влияние на человека и теплокровных животных. Цинк и его соединения малотоксичны для людей и теплокровных животных при поступлении в организм с пищей и питьевой водой. Концентрация цинка в питьевой воде 11,2-26,6 мг/л переносится людьми без всякого вреда для здоровья.

Минимальная летальная доза для теплокровных животных при приеме внутрь составляет для хлорида цинка - 100 мг/кг, сульфата цинка - 750 мг/кг массы. Вместе с тем в литературе приводятся данные о канцерогенном действии цинка при его содержании в питьевой воде в концентрациях 10-20 мг/л. В длительных опытах на мышах в течение 2-3 лет установлена возможность развития раковой опухоли при концентрации цинка в воде 5-20 мг/л. До некоторым данным цинк проявляет мутагенное действие на организм. ПДК для питьевой воды 5,0 мг/л.

Влияние на водные организмы. Для рыб цинк во много раз токсичнее, чем для людей и теплокровных животных, и его вредное действие проявляется намного раньше, чем изменяются органолептические свойства воды.

Нитрат цинка в концентрации 0,2 мг/л (по металлу) оказывает токсическое действие на гольяна через 270 суток при 11°C, а сульфат цинка в концентрации 0,4 мг/л вызывает гибель колюшки через 7 суток.

Цинк оказывает вредное действие на низшие водные организмы (кормовые ресурсы рыб), начиная с концентрации 0,07 мг/л, т.е. степень токсичности цинка для них примерно такая же, как и для рыб. Цинк способен к кумуляции тканями рыб и низших водных организмов.

БПК₅ разбавленных сточных вод снижается на 4 % при концентрации цинка 0,1 мг/л, на 10 % - при 0,3 мг/л, на 12 % - при 0,5 мг/л, на 25 % - при 7,0 мг/л. При концентрации цинка 5,0 мг/л тормозится нитрификация разбавленных сточных вод. Цинк в концентрации 0,5 мг/л вредно влияет на эффективность биологической очистки сточных вод и на активный ил, в концентрациях 1-3 мг/л тормозит биологическую очистку. В концентрации 2,2 мг/л цинк оказывает токсическое действие на микрофлору метантенков и тормозит сбраживание осадка сточных вод, в концентрации 5,1 мг/л значительно снижает аэробное

окисление на сооружениях биологической очистки сточных вод канализации при длительном действии.

Влияние на сельскохозяйственные культуры. Цинк в концентрациях 1 мг/л воды и даже 0,1 мг/л вредно действует на сельскохозяйственные культуры.

Цинк кумулируется почвой, поэтому сточные воды, содержащие цинк, непригодны для орошения сельскохозяйственных культур. ОДК с учетом фона 55 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 110 мг/кг для кислых (суглинистых и глинистых) почв, 220 мг/кг для близких к нейтральным и нейтральных (суглинистых и глинистых) почв.

Соединения аммония. В водоемах NH_4^+ -ион содержится в концентрациях 0,0-0,2 мг/л. В местах, где применяются аммиачные удобрения, его концентрация в поверхностных водах достигает 2,2 мг/л.

Соединения аммония в концентрации 100 мг/л (по азоту) не оказывает влияния на окраску воды, прозрачность, запах; привкус в 1 балл обнаруживается при концентрациях аммония 5-10 мг/л, в 2 балла при концентрациях 10-15 мг/л.

Гидроксид аммония. Пороговая концентрация по органолептическим свойствам воды 0,5 мг/л.

Раздражает желудочно-кишечный тракт и кожные покровы человека и теплокровных животных.

Смертельные концентрации для рыб 2,0-10,0 мг/л, для дафний 9-20 мг/л.

Сульфат аммония. Пороговая концентрация по органолептическим показателям - 0,5 мг/л.

Смертельные концентрации для рыб 66,0-400,0 мг/л, для дафний 292 мг/л.

Сульфат аммония в концентрации 20 мг/л оказывает вредное воздействие на процессы самоочищения водоемов.

Хлорид аммония. ЛД₅₀ для крыс составляет 30 мг/кг массы. Оказывает местное раздражающее действие на кожу. Доза 1 мг/кг массы или концентрация 20 мг/л воды вызывает у теплокровных животных дегенеративные изменения слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта.

Смертельные концентрации для рыб 300-500 мг/л, для дафний 20-90 мг/л.

Хлорид аммония в концентрации 20 мг/л не влияет на процессы самоочищения водоемов.

Нитраты. В поверхностных водах содержатся в концентрациях 0,1-10,0 мг/л. Минимальная смертельная доза нитратов для теплокровных животных составляет 117 мг/кг массы. Смертельные случаи среди детей наблюдались при концентрации нитратов в питьевой воде более 10 мг/л (по азоту). ПДК для питьевой воды 45,0 мг/л.

При содержании нитратов в воде более 0,3 мг/л в водоемах усиливается рост водорослей. ЛД₅₀ для молоди чавычи - 5800 мг/л через 96 ч при 16 °С и 4800 мг/л через 168 ч; для молоди радужной форели - 6000 мг/л при 14 °С через 96 ч и 4700 мг/л через 168 ч.

Сульфаты. В природных водах содержится от нескольких миллиграмм на литр воды до насыщенных растворов (сульфат натрия и магния), в дождевых водах - от 1 до 10 мг/л, в реках Европейской части РФ средняя концентрация - 26,6 мг/л.

Порог ощущения привкуса сульфатов: натрия - 150-500 мг/л, калия - 650 мг/л, кальция - 70-370 мг/л, магния - 250-600 мг/л.

Сульфаты малотоксичны для человека и теплокровных животных. Смертельная доза для человека - 45 г; смертельная концентрация для крупного рогатого скота - 2000 мг/л. Сульфаты в концентрации 1000-2000 мг/л вызывают расстройства желудочно-кишечного тракта, при этом сульфат магния оказывает вредное действие при меньших концентрациях. Токсическое действие на детей оказывают сульфаты при длительном употреблении воды с содержанием 21 мг/кг массы или в концентрации 600-1000 мг/л.

ПДК для питьевой воды 500,0 мг/л.

Для водных организмов сульфаты малотоксичны. Средняя смертельная концентрация через 96 ч составляет для дафний 630 мг/л. Смертельная концентрация для рыб составляет: сульфат калия - 869 мг/л через 4 суток, сульфат натрия - 100 мг/л, сульфат магния - 12000 мг/л, сульфат кальция токсичен для рыб в концентрации 3200 мг/л.

Оценка возможности использования сульфатов в воде для орошения сельскохозяйственных культур: менее 192 мг/л - очень хорошая; 192-336 мг/л - хорошая; 336-576 мг/л - допустимая; 576-960 мг/л - вредная; более 960 мг/л - непригодная.

Сульфаты оказывают разрушающее действие на бетон гидротехнических и других сооружений: при содержании сульфатов

в воде до 300 мг/л - действия нет или оно очень слабое; при 300-1000 мг/л - действие умеренное и при концентрации более 1000 мг/л - быстрое.

Хлориды. В природных водах Европейской части РФ хлориды содержатся в среднем в концентрации 6,5 мг/л, в источниках водоснабжения - 1,5-650 мг/л.

Хлориды в концентрации 1500 мг/л воды опасны для крупного рогатого скота, овец, свиней, домашних животных и домашней птицы, а в концентрациях более 4000 мг/л вызывают их гибель. ПДК для питьевой воды 350,0 мг/л.

Хлориды малотоксичны для водных организмов: токсическое действие на форелей оказывают хлориды в концентрации 400 мг/л, на окуня и щуку - 4000 мг/л, на некоторые другие виды рыб - 2000 мг/л, на икру карпа 4500-6000 мг/л.

На растения хлориды оказывают вредное действие в концентрациях 100-350 мг/л, на мандарины - 50 мг/л, на лимоны даже 30 мг/л.

Фосфаты. В природных водах содержатся в концентрациях 0,002-5,04 мг/л.

Токсические дозы ортофосфата натрия составляют для человека 450 г, для кроликов - 15 г; пирофосфата натрия - 90 и 2 мг/л и метафосфата натрия 120 и 4 мг/л соответственно. ПДК полифосфатов (PO_4^{3-}) для питьевой воды составляет 3,5 мг/л.

Интенсивный рост водорослей в водоемах происходит при содержании фосфатов более 0,01 мг/л, при концентрациях более 0,2 мг/л скорость роста водорослей резко увеличивается. При содержании фосфатов 0,2-1,4 мг/л продуктивность рыб возрастает в 4 раза. Токсическая концентрация фосфатов для рыб составляет 3,6 мг/л.

Фосфаты необходимы для питания микрофлоры очистных сооружений канализации, участвующей в биологической очистке сточных вод, из расчета 1 часть фосфора на 90-150 частей БПК₅ стоков.

Синильная кислота и цианиды. Порог восприятия запаха - 0,001 мг/л. Чрезвычайно токсичны для человека и теплокровных животных. Средняя смертельная доза для человека - 50-60 мг, по некоторым данным - 0,7-3,5 мг/кг массы. Смертельная доза для крупного рогатого скота 0,39-0,92 г, для овец - 0,04-0,10 г, для лошадей - 0,39 г, для собак - 0,03-0,04 г. Смертельная концентрация

для крупного рогатого скота 103 мг/л. Очень токсичны для водных организмов. Токсическая концентрация синильной кислоты для форели 0,07 мг/л, для ушастого окуня 0,16 мг/л.

Цианид калия. Минимальная смертельная доза для теплокровных животных при приеме внутрь 0,01 мг/кг массы. Токсические концентрации для водных организмов: для карася 0,04-0,12 мг/л, для форели 0,07 мг/л через 74 ч. Смертельная концентрация для гольца 0,09 мг/л, для карася 0,1-0,3 мг/л.

В концентрации 15 мг/л снижает БПК₅ разведенных сточных вод на 50 %.

Цианид натрия. Смертельная доза при приеме внутрь для человека 0,2 г. Минимальная смертельная доза для теплокровных животных при приеме внутрь 3,3 мг/кг массы. ЛК₁₀₀ для форели через 124 ч 0,05 мг/л. Концентрация 0,3 мг/л токсична для гольяна, гольян гибнет через 1 ч при концентрации 0,4 мг/л.

Снижает нитрификацию сточных вод в концентрации 2 мг/л.

Уротропин. Придает воде: запах в 1 балл в концентрации 1000 мг/л; привкус в 1 балл - в концентрации 60 мг/л, 2 балла - 130 мг/л. Пороговая концентрация по влиянию на санитарный режим водоемов - 0,3 мг/л, по влиянию на теплокровных животных - 2 мг/л (доза 0,1 мг/кг массы). ПДК для водоёмов установлена 0,5 мг/л по санитарно-токсикологическому показателю вредности.

Этилендиамин. Придает воде: запах в 1 балл в концентрации 0,21 мг/л, 2 балла - 0,85 мг/л; привкус в 1 балл - в концентрации 0,846 мг/л, 2 балла - 2,5 мг/л. Пороговая концентрация по влиянию на санитарный режим водоемов - более 0,21 мг/л. Для пескарей летальная концентрация 30-60 мг/л; рыбы переносят 30 мг/л, но погибли при 60 мг/л; для водорослей Сценедесмус токсична концентрация 20 мг/л, для дафний летальная концентрация 8 мг/л, а на кишечную палочку губительное действие оказывает лишь 200 мг/л. ПДК для водоёмов рыбохозяйственного назначения установлена 0,001 мг/л.

1.2. Оценка экологической опасности гальванического производства

Экологическая опасность гальванического производства определяется главным образом вредным воздействием сточных вод, содержащих компоненты технологических растворов, на поверхностные водоемы. Наиболее уязвимы водоемы рыбохозяйственного назначения. Для оценки степени воздействия сточных вод на окружающую среду введем понятие “*экологический критерий* (ЭК)”, который определим как отношение конечной концентрации компонента раствора в сбрасываемой (очищенной) воде ($C_{\text{кон}}$) к его ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов:

$$\text{ЭК} = \frac{C_{\text{кон}}}{\text{ПДК}} \quad (1.1)$$

Концентрация компонентов в сбрасываемой в водоемы воде $C_{\text{кон}}$ зависит от эффективности работы очистных сооружений, которая определяется *степенью очистки* (α) сточных вод от того или иного компонента раствора и зависит от концентрации компонентов в сточной воде, подаваемой на очистку,:

$$\alpha = (C_{\text{ст}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{ст}}, \quad \text{где} \quad (1.2)$$

$C_{\text{ст}}$ – концентрация компонента в сточной воде, подаваемой на очистку, г/л;

$C_{\text{кон}}$ – концентрация компонента в очищенной воде, г/л.

Концентрация компонента технологического раствора в сточной воде, подаваемой на очистку ($C_{\text{ст}}$), в свою очередь зависит от расхода воды (Q , л/ч) на промывные операции по всему цеху и скорости уноса технологического раствора (q , л/ч) деталями из технологической ванны и определяется *кратностью разбавления* (q/Q):

$$\begin{aligned} q/Q &= C_{\text{ст}} / C_{0\text{max}} \quad \text{или} \\ C_{\text{ст}} &= C_{0\text{max}} \cdot q/Q, \quad \text{где} \end{aligned} \quad (1.3)$$

$C_{0\text{max}}$ – максимальная концентрация компонента в технологическом растворе, г/л.

Преобразовав уравнение (1.2) и подставив в него выражение (1.3), получаем:

$$C_{\text{кон}} = C_{\text{ст}} \cdot (1 - \alpha) = C_{0\text{max}} \cdot (1 - \alpha) \cdot q/Q \quad (1.4)$$

Подставив полученное выражение в уравнение (1.1), получаем:

$$ЭК = \frac{C_{0\max}}{ПДК} \times \frac{q}{Q} \times (1 - \alpha), \quad (1.5)$$

Таким образом, экологический критерий прямо пропорционально зависит от концентрации компонента в технологическом растворе, кратности разбавления промывными водами выносимого из ванны раствора и обратно пропорционально зависит от степени очистки сточных вод. Чем больше экологический критерий, тем большую экологическую опасность представляет тот или иной технологический раствор. Следует отметить, что кратность превышения максимальной концентрации компонента в технологическом растворе ($C_{0\max}$) над его ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов ($C_{0\max}/ПДК$) определяет *степень экологической опасности* (ЭО) компонента раствора:

$$ЭО = C_{0\max}/ПДК \quad (1.6)$$

ЭО характеризует потенциальную опасность компонентов технологических растворов. В табл.1.1 представлены значения ПДК для воды водоемов рыбохозяйственного назначения и степень экологической опасности токсичных компонентов технологических растворов, которая определялась как отношение всего диапазона (для каждого типа растворов) значений максимальных концентраций компонента в к его ПДК. Из табл.1.1 видно, что кроме этилендиамина и катапина, наибольшей экологической опасностью обладают ионы тяжелых цветных металлов: $C_{0\max}/ПДК$ от $(20 \div 85) \cdot 10^6$ для меди до $0,2 \cdot 10^6$ для молибдена. Среди кислотных остатков и лигандов наибольшей экологической опасностью обладают йодидные, фторидные и цианидные компоненты $(4,3 \div 2) \cdot 10^6$, наименьшей - сульфаты, хлориды и нитраты $(9 \div 1) \cdot 10^3$. Аммонийные $2 \cdot 10^5$ и пиррофосфатные $(1,1 \div 4,3) \cdot 10^4$ соединения занимают промежуточное положение.

Экологическую опасность растворов и электролитов определяют суммированием значений степени экологической опасности каждого компонента в растворе. В качестве примера в табл.1.2 приведена сравнительная оценка экологической опасности наиболее известных электролитов цинкования. Экологический критерий растворов и электролитов, как и всего гальванического производства (цеха, участка), определяют суммированием значений

экологического критерия каждого (i-го) компонента технологических растворов, применяемых в цехе,:

$$\text{ЭК} = \sum_i \left[\frac{C_{0\text{max}}}{\text{ПДК}} \times \frac{q}{Q} \times (1-\alpha) \right]_i \quad (1.7)$$

Полученная зависимость позволяет проводить сравнение технологий нанесения покрытий и очистки сточных вод и выбирать такие растворы, электролиты, способы промывки, а также средства и методы очистки, которые позволяют сократить вредное воздействие гальванопроизводства на окружающую среду. Так, например, при сравнении цинкования из цианистого и кислого электролитов при одинаковых концентрациях ионов цинка в обоих электролитах и системе промывки (q/Q для обеих технологий одинаковы) экологические критерии обеих технологий будут отличаться значениями $\text{ЭО} \times (1-\alpha)$ для цианид- и сульфат-ионов:

$$\text{ЭК}_{\text{цианид}} : \text{ЭК}_{\text{сульфат}} = \text{ЭО}_{\text{цианид}} \times (1-\alpha) : \text{ЭО}_{\text{сульфат}} \times (1-\alpha) \approx 1 : 700, \quad (1.8)$$

то есть из-за практически полной очистки стоков от цианидов (до ПДК) и незначительной степени очистки сточных вод от сульфатов (до 30%) замена цианистого электролита цинкования на кислый с точки зрения воздействия на природную среду не имеет смысла (экологический критерий в сотни раз больше для кислого электролита, чем для цианистого). Этот пример наглядно показывает, что проблема замены цианистых электролитов определяется не столько степенью воздействия на окружающую природу, сколько санитарно-гигиеническими условиями труда при приготовлении и эксплуатации этих электролитов, а также необходимостью организации отдельных систем обезвреживания цианосодержащих сточных вод и другими технико-экономическими моментами. Если же заменять цианистые электролиты на аммиакатные, это может вызвать дополнительные трудности при очистке сточных вод, содержащих медь. Замена же цианистых электролитов серебрения на йодистые и роданистые с точки зрения экологической опасности также не имеет смысла (табл.1.1).

Степень экологической опасности растворов и электролитов

Назначение растворов и электролитов, наименование технологической операции, технологического процесса	Ионы, добавки	ПДК рыб. вод. хоз, мг/л	Степень экологической опасности (C_{0max} /ПДК)
1	2	3	4
Меднение, цинкование	Этилен-диамин	0,001	$(70 \div 30) \cdot 10^6$
Отработанные растворы травления меди	Cu^{2+}	0,001	$60 \cdot 10^6$
Меднение из кислых электролитов	Cu^{2+}	0,001	$(56 \div 64) \cdot 10^6$
Меднение из цианистых электролитов	Cu^{2+}	0,001	$(32 \div 85) \cdot 10^6$
Меднение из пиродифосфатных электролитов	Cu^{2+}	0,001	$(20 \div 26) \cdot 10^6$
Химическое меднение	Cu^{2+}	0,001	$(4 \div 9) \cdot 10^6$
Хромирование	Cr^{6+}	0,02	$(3,9 \div 10,2) \cdot 10^6$
Осаждение кобальта	Co^{2+}	0,01	$10 \cdot 10^6$
Травление сталей	Катапин	0,0007	$10 \cdot 10^6$
Никелирование электролитическое	Ni^{2+}	0,01	$(5,2 \div 9,1) \cdot 10^6$
Кадмирование из аммиакатных электролитов	Cd^{2+}	0,005	$(5,2 \div 8,8) \cdot 10^6$
Кадмирование из цианистых электролитов	Cd^{2+}	0,005	$(5,2 \div 7,8) \cdot 10^6$
Кадмирование из кислых электролитов	Cd^{2+}	0,005	$(5,2 \div 6,6) \cdot 10^6$
Кадмирование из пиродифосфатных электролитов	Cd^{2+}	0,005	$1,8 \cdot 10^6$
Цинкование из кислых электролитов	Zn^{2+}	0,01	$(2,7 \div 7,2) \cdot 10^6$
Цинкование из аммиакатных электролитов	Zn^{2+}	0,01	$(1,4 \div 5,7) \cdot 10^6$
Цинкование из цианистых электролитов	Zn^{2+}	0,01	$(0,8 \div 3,6) \cdot 10^6$
Цинкование из цинкатных электролитов	Zn^{2+}	0,01	$(0,8 \div 2,8) \cdot 10^6$
Цинкование из пиродифосфатных электролитов	Zn^{2+}	0,01	$(1,4 \div 1,8) \cdot 10^6$
Хроматирование	Cr^{6+}	0,02	$(0,9 \div 4,8) \cdot 10^6$
Серебрение из иодидных электролитов	I^-	0,08	$4,3 \cdot 10^6$
Анодирование в хромовой кислоте	Cr^{6+}	0,02	$(0,8 \div 1,5) \cdot 10^6$
Осаждение сплавов Ni-Co, Zn-Co	Co^{2+}	0,01	$4,2 \cdot 10^6$
Травление титана, осветление алюминиевых сплавов, содержащих кремний	F^-	0,05	$4 \cdot 10^6$

1	2	3	4
Хромирование	Cr^{2+}	0,001	$3,3 \cdot 10^6$
Цинкование, кадмирование, оловянирование	ПЭИ	0,001	$3 \cdot 10^6$
Цианистое кадмирование	CN^-	0,05	$(1,4 \div 2,1) \cdot 10^6$
Цианистое золочение	CN^-	0,05	$(0,6 \div 2) \cdot 10^6$
Цианистое цинкование	CN^-	0,05	$(0,4 \div 1,1) \cdot 10^6$
Цианистое серебрение	CN^-	0,05	$(0,3 \div 1,3) \cdot 10^6$
Цианистое меднение	CN^-	0,05	$(0,3 \div 1) \cdot 10^6$
Серебрение из роданистых электролитов	CNS^-	0,1	$1,8 \cdot 10^6$
Пассивация цинковых покрытий	Mo^{6+}	0,0012	$1,3 \cdot 10^6$
Химическое никелирование	Ni^{2+}	0,01	$(0,6 \div 1,5) \cdot 10^6$
Травление и анодирование алюминия	Al^{3+}	0,04	$0,9 \cdot 10^6$
Травление стальных деталей, железнение	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	0,1	$0,6 \cdot 10^6$
Фосфатирование в растворе соли Мажеф, оксидирование медных сплавов	Mn^{2+}	0,01	$0,5 \cdot 10^6$
Цинкование, кадмирование, оловянирование, обезжиривание	ОС-20	0,01	$0,5 \cdot 10^6$
Свинцевание, покрытие сплавом Sn-Pb	Pb^{2+}	0,1	$0,4 \cdot 10^6$
Хромирование, хроматирование	Cr^{3+}	0,07	$0,4 \cdot 10^6$
Цинкование, кадмирование	Диспергатор НФ	0,25	$0,4 \cdot 10^6$
Электрополирование	Фосфаты по Р	2,0	$0,3 \cdot 10^6$
Цинкование, кадмирование	NH_4^+	0,5	$0,2 \cdot 10^6$
Цинкование	Квасцы	0,63	$9 \cdot 10^4$
Меднение пирофосфатное, серебрение	Se^{4+}	0,0016	$3 \cdot 10^4$
Фосфатирование сталей	Ba^{2+}	0,74	$3 \cdot 10^4$
Меднение, цинкование и кадмирование из пирофосфатных электролитов	Пирофосфаты по Р	2,0	$(1,5 \div 4,3) \cdot 10^4$
Травление медных сплавов, осветление алюминия	NO_3^-	40,0	$2 \cdot 10^4$

1	2	3	4
Химическое и электрохимическое обезжиривание	Синтанол ДС-10	0,0005	$20 \cdot 10^6$
	Пеногаситель КЭ-10-12	0,001	$2 \cdot 10^2$
	Синтамид-5	0,1	$8 \cdot 10^4$
	Сульфенол НП-3	0,1	$6 \cdot 10^4$
	Сульфенол НП-5	0,1	$6 \cdot 10^4$
	Сульфирол-8	0,1	$3 \cdot 10^4$
	ОП-7	0,3	$1,7 \cdot 10^4$
	ОП-10	0,5	$1,2 \cdot 10^4$
Наполнение анодно-окисных покрытий	Красители: кисл. черн. С	0,05	$2 \cdot 10^4$
	акт. черн. К	0,5	$1 \cdot 10^4$
	черн. для Al	0,8	$0,6 \cdot 10^4$
Травление титана, цианистые цинкование и кадмирование	Ti^{2+}	0,06	$1,7 \cdot 10^4$
Блестящее никелирование	1,4-бутиндиол	0,1	$1,5 \cdot 10^4$
Цинкование, никелирование, кадмирование, эматалирование.	H_3BO_3 по В	0,5	$1,1 \cdot 10^4$
Травление медных сплавов, сталей	SO_4^{2-}	100,0	$0,9 \cdot 10^4$
Нанесение фосфатных, оксидных фосфатных покрытий, обезжиривание	Фосфаты по Р	2,0	$0,8 \cdot 10^4$
Электрополирование меди, цинкование, кадмирование	Тиомочевина	1,0	$0,3 \cdot 10^4$
Травление сталей, снятие шлама	Cl^-	300,0	$1,4 \cdot 10^3$
Осветление цинковых и кадмиевых покрытий	NO_3^-	40,0	$1 \cdot 10^3$
Никелирование, цинкование	Mg^{2+}	40,0	$1,5 \cdot 10^2$
Очистка сточных вод	Флокулянт ПАА	0,88	5,7
Обезвреживание хромсодержащих стоков (восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+})	SO_3^{2-}	1,9	в зави- симости от пере- дозы- ровки
	$S_2O_5^{2-}$	1,7	
	$S_2O_3^{2-}$	2,2	

Сравнительная оценка экологической опасности электролитов
цинкования

Компоненты	Цианистые		Цинкаты		Аммиакатный	Кислые	
	обычный	малоцианистый	№ 1	№ 2		сернокислый	хлористый
ZnO	40-45	8-10	8-10	8-10	35-40	-	-
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	-	-	-	200-300	-
ZnCl ₂	-	-	-	-	-	-	135-150
NaCN	80-85	18-20	-	-	-	-	-
NaOH	40-60	60-80	100-120	100-120	-	-	-
Na ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	50-100	-
NaCl	-	-	-	-	-	-	200-230
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	-	-	-	-	-	30-50	-
NH ₄ Cl	-	-	-	-	200-220	-	-
ПЭИ	-	-	0,5-1,0	-	-	-	-
ЛВ-8490	-	-	-	1-4	-	-	-
Уротропин	-	-	-	-	20-25	-	-
Препарат ОС-20	-	-	-	-	4-5	-	-
Диспергатор НФ	-	-	-	-	6-8	-	-
Декстрин	-	-	-	-	-	8-10	-
Суммарная оценка экологической опасности электролита	4,5·10 ⁶	1,02·10 ⁶	1,8·10 ⁶	0,8·10 ⁶	3,88·10 ⁶	6,8·10 ⁶	7,2·10 ⁶

Другим примером использования экологического критерия может служить выбор очистного оборудования, например, для очистки цинксодержащих сточных вод расходом (Q) 10 м³/ч при осуществлении цинкования в кислом электролите, содержащем 20 г/л цинка, со скоростью уноса электролита (q) 0,5 л/ч. Экологический критерий должен быть не более 1, то есть очистка стоков должна осуществляться до ПДК (см. формулу 1.1). В этом случае:

$$ЭК = \frac{C_{0\max}}{ПДК} \times \frac{q}{Q} \times (1-\alpha) = \frac{20}{0,01 \cdot 10^{-3}} \times \frac{0,5}{10^4} \times (1-\alpha) = 100 \times (1-\alpha) \leq 1 \quad (1.9)$$

Значит необходимо применить такое очистное оборудование, у которого степень очистки (α) должен быть более 0,99 или 99%, в противном случае необходимо увеличить расход промывной воды, например, при $\alpha = 0,95$ (95%):

$$ЭК_{Zn} = \frac{C_{oZn}}{ПДК_{Zn}} \times \frac{q}{Q} \times (1 - \alpha) = \frac{20}{0,01 \cdot 10^{-3}} \times \frac{0,5}{Q} \times (1 - 0,95) = \frac{5 \cdot 10^4}{Q} \leq 1 \quad (1.10)$$

т. е. расход промывной воды (Q) должен быть не менее $5 \cdot 10^4$ л/ч или $50 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Таким образом, снижение отрицательного воздействия гальванического производства на окружающую среду достигается повышением эффективности очистки сточных вод, рационализацией водопотребления и в первую очередь снижением экологической опасности применяемых растворов и электролитов.

Снижение экологической опасности технологических растворов достигается двумя путями: либо заменой токсичных компонентов на менее токсичные, либо снижением концентрации токсичных компонентов. При этом необходимо учитывать условие выполнения требований по достижению необходимого качества получаемой продукции.

Как видно из табл.1.1, наибольшей экологической опасностью обладают электролиты для нанесения металлических покрытий, которую определяют основные ионы металлов и некоторые комплексообразователи и добавки. При этом замена основного иона металла возможна лишь в очень ограниченных случаях, так как это приводит к изменению качества и свойств покрытия. Так, например, возможны замены: меднения в случае нанесения первого слоя на стальные детали на никелирование; электролитов на основе шестивалентного хрома на электролиты на основе трехвалентного хрома в случаях тонкослойного декоративного хромирования; защитно-декоративное или просто декоративное хромирование на блестящее никелирование и иногда цинкование.

В то же время замена комплексообразователей, блескообразователей и других добавок не так сильно влияет на качество и свойства покрытий, поэтому здесь возможностей больше. Так, например, в подавляющем большинстве случаев допускается замена цианистого электролита цинкования на слабокислые или щелочные цинкаты электролиты с выравнивающими и блескообразующими добавками (при этом необходимо учитывать возможности очистных сооружений). Применение же ранее разработанных этилендиаминовых электролитов (в качестве альтернативы цианистам) не выдерживает критики с точки зрения экологической опасности. Замена таких добавок, как ПЭИ, ОС-20, диспергатор НФ, а также катапина (в растворах травления сталей) не представляет особых трудностей. Применение же синтанола ДС-10 в процессах обезжиривания вообще не оправдано в виду наличия большого количества заменителей.

Таким образом, из всего перечня особо опасных для окружающей среды компонентов растворов и электролитов (в табл.1.1 выделены двойной рамкой) замена на менее токсичные вызывает наибольшие затруднения для ионов металлов, ионов фтора и цианистых электролитов кадмирования, серебрения и золочения.

В то же время снижение концентрации токсичного компонента прямо пропорционально снижает экологическую опасность электролита.

Следует отметить, что, уменьшая вредное воздействие сточных вод гальванического производства на природные водоемы, системы очистки стоков в свою очередь в той или иной степени приводят к появлению другого фактора, оказывающего вредное воздействие на окружающую среду, – отходов очистных сооружений. Поэтому экологический критерий гальванического производства следовало бы дополнить коэффициентами утилизации и надежности захоронения. В этом случае экологический критерий принимает следующий вид:

$$\text{ЭК} = \sum_i \left[\frac{C_{0\text{max}}}{\text{ПДК}_{\text{вода}}} \times \frac{q}{Q} \times (1 - \alpha) \right] + \sum_i \left[\frac{C_{0\text{max}}}{\text{ПДК}_{\text{грунт}}} \times \frac{q}{M} \times \alpha \times (1 - \eta) \times (1 - \beta) \right], \quad (1.11)$$

где ПДК_{вода} - предельно допустимая концентрация i-го компонента раствора в воде рыбохозяйственных водоемов, г/л; ПДК_{грунт} - предельно допустимая (ориентировочно допустимая) концентрация i-го компонента раствора в почве, г/кг; М – скорость образования отходов на очистных сооружениях, кг/ч; η - коэффициент утилизации отходов (относительная доля, которую составляют утилизированные отходы в общем объеме отходов); β - коэффициент надежности захоронения.

Первое слагаемое определяет экологическую опасность сточных вод, сбрасываемых после очистных сооружений в городскую канализацию, то есть экологическую опасность оставшихся в стоках компонентов технологических растворов. Второе слагаемое определяет экологическую опасность шламов, элюатов, кубовых остатков, экстрактов и т.п., образующихся при очистке стоков, то есть экологическую опасность выделенных из стоков компонентов технологических растворов, которые не были утилизированы, а были направлены на захоронение.

Из формулы (1.11) видно, что даже при 100% очистке сточных вод (α=1) экологический критерий не равен нулю, то есть не достигается полная экологическая безопасность гальванопроизводства. В этом случае экологическую опасность гальванопроизводства будет определять степень эффективности технологий утилизации и захоронения отходов.

1.3. Базовые составы растворов и электролитов

Существующая нормативно-техническая документация (НТД) определяет перечень составов растворов и электролитов, допустимых к применению на производстве для получения требуемого качества обработки поверхности и получаемых покрытий. Государственные и отраслевые стандарты имеют прямо ограничительный характер. Однако в научно-технической и патентной литературе постоянно появляются публикации с рекомендациями по применению новых электролитов, отличающихся от указанных в НТД как по своему составу, так и по свойствам получаемых покрытий. Это требует постоянной корректировки НТД. В конечном счете увеличивается номенклатура составов растворов, рекомендуемых в НТД, что зачастую не оправдано. Так, например, согласно ГОСТ 9.305-84 для нанесения блестящего никелевого покрытия рекомендовано 10 составов электролитов, из них 7 электролитов имеют практически одинаковую область применения и отличаются главным образом блескообразующими и выравнивающими добавками, перечень которых в научно-технической и патентной литературе значительно шире. Поэтому возникает справедливый вопрос об обоснованности сделанного предпочтения тому или иному составу, а также о необходимости расширения номенклатуры растворов и электролитов, рекомендуемых НТД к использованию. Проблема выбора постоянно обостряется не только для органов стандартизации, но и в первую очередь для технологов. Поэтому представляется целесообразным не ограничивать круг рекомендуемых электролитов, а определить перечень "базовых" составов растворов и электролитов, имеющих наиболее широкую область применения, наименее экологически опасных и наиболее технологичных. Естественно, предлагаемый перечень не препятствует применению других растворов и электролитов и может служить основой для дальнейшего совершенствования технологии гальванопроизводства.

Базовый состав раствора или электролита включает в себя основные компоненты и наиболее распространенные добавки, а также перечень других компонентов, позволяющих расширить область применения данного вида обработки (покрытия). Таким

образом базовый состав может и не являться составом одного, конкретного раствора или электролита.

Автор не претендует на полноту охвата всей гаммы известных по научно-технической и патентной литературе составов, перечень базовых составов является открытым для уточнений и дополнений как по добавкам и составам, так и по видам технологических растворов, особенно имеющих специфическое назначение.

1.3.1. Обезжиривание

Назначение обезжиривания состоит в удалении с поверхности деталей пленки органических жиров и минеральных масел, а также различных твердых загрязнений, удерживаемых на детали жировой (масляной) пленкой. Органические жиры попадают на детали при их полировании пастами со стеарином, олеином, техническим салом и от соприкосновения с человеческими руками. Минеральные масла (и близкие к ним вещества) - это смазочные и консервирующие материалы, специально наносимые на детали при их хранении или попадающие на них при механической обработке.

Процесс омыления жиров чрезвычайно медлителен (даже при кипячении время процесса составляет несколько часов), поэтому основным процессом при обезжиривании является отделение жиров и масел от поверхности и их эмульгирование.

В состав щелочного обезжиривания должны входить вещества, способные нейтрализовать жирные кислоты, а также эмульгаторы, снижающие межфазное натяжение на границе масла с поверхностью детали и с раствором. Кроме того вещества, входящие в обезжиривающий раствор, не должны вызывать коррозию металла и должны легко удаляться при промывке водой. В большей степени этим требованиям соответствуют силикаты и фосфаты щелочных металлов, в меньшей - едкий и углекислый натрий (калий). Фосфаты, особенно полифосфаты, за счет образования комплексов с солями кальция и магния способствуют уменьшению жесткости воды, обладают высокими диспергирующими свойствами и хорошей смываемостью с поверхности деталей. Силикат натрия при гидролизе образует H_2SiO_3 в коллоидном состоянии, которая повышает способность обезжиривающих растворов диспергировать загрязнения, хорошо

смывается водой, но оставляет тонкую пленку, предохраняющую поверхность некоторых металлов (алюминия, цинка) от разъедания щелочами, а также от потускнения и коррозии металлов между процессами обезжиривания и последующими операциями. Карбонат натрия и щелочь обеспечивают щелочность растворов обезжиривания и омыление жиров, однако значительное повышение их концентрации может привести к снижению эффективности действия фосфатов. Кроме того растворы Na_2CO_3 и NaOH хуже всего смываются и обладают повышенной агрессивностью по отношению к таким металлам, как алюминий, цинк и их сплавы.

Хорошими эмульгирующими свойствами обладают ПАВ: анионоактивные и неионогенные. Из анионоактивных ПАВ находят применение сульфенол НП-1, сульфенол НП-3, ДС-РАС, алкилсульфонат; из неионогенных - синтанол ДС-10, ДТ-7, ДТ-10, синтаид-5, препараты ОП-7, ОП-10, ОП-20, ОП-30. Они устойчивы в щелочной, кислой и нейтральной средах. Одновременное присутствие в растворе неионогенного и анионоактивного ПАВ повышает моющую способность почти в 1,5 раза. Такой же эффект достигается при одновременном присутствии двух неионогенных ПАВ, например, сульфосид 31, содержащий 25% синтаида-5 и 75% сульфенола НП-3. Моющая способность ряда ПАВ при концентрации 1 г/л и температуре 60 °С возрастает в такой последовательности: вторичные алкилсульфаты, сульфенол, синтанол ДС-10, синтаид-5, синтанол ДТ-7. Хорошей моющей способностью характеризуется синтанол ДТ-10. При подборе ПАВ необходимо учитывать их влияние на бактериальную флору: биологически мягкие ПАВ - синтанол ДС-10 и синтаид-5; биологически жесткие ПАВ - ОП-7, ОП-10, сульфенол НП-1, алкилсульфонат.

Базовый состав обезжиривания (г/л):

Натр едкий	15-35
Тринатрийфосфат	15-35
Сода кальцинированная	15-35
Синтаид -5	2-3

Химическое обезжиривание

- 1) Температура раствора 60-80 °С.
- 2) Допускается снижать температуру раствора до 40°С при обработке деталей в винипластовых барабанах; до 30°С при обезжиривании деталей с изоляцией, при этом допускается увеличивать концентрацию едкого натра.
- 3) Продолжительность обработки конкретных деталей устанавливаются опытным путем.
- 4) Интенсификация процесса достигается воздушным перемешиванием раствора при давлении 0,05 МПа (0,5 кгс/см²) и расходе воздуха от 15 до 20 м³/ч на каждый м³ раствора или применением ультразвука со снижением температуры раствора до 27 °С. При образовании большого количества пены в раствор добавляют 0,05-0,2 мл/л пеногасителя КЭ-10-12.
- 5) Допускается заменять тринатрийфосфат эквивалентным количеством пирофосфоринокислого натрия.
- 6) Допускается заменять синтаמיד-5 на сульфирол-8, снитаиол ДС-6 или сульфосид 31 в количестве 3-5 г/л.
- 7) При обезжиривании деталей из меди и медных сплавов рекомендуется снизить концентрацию едкого натра до 5-10 г/л.
- 8) При обезжиривании неполированных деталей из алюминия и его сплавов из состава раствора необходимо исключить едкий натр.
- 9) Не допускается обезжиривать полированные детали из алюминия и его сплавов.
- 10) При обезжиривании цинковых сплавов типа ЦАМ необходимо исключить из раствора едкий натр и кальцинированную соду, а рН раствора поддерживать в интервале 9,5-11, добавляя тетраборат натрия (буру) в количестве 6-8 г/л.
- 11) Ванна для обезжиривания должна иметь сливной карман для систематического удаления загрязнений, накапливающихся на поверхности раствора.

Электрохимическое обезжиривание

- 1) Электрохимическое обезжиривание производят главным образом перед нанесением металлических покрытий.
- 2) Температура раствора 50-70 °С.
- 3) При обработке деталей в барабанах из полиэтилена, оргстекла или винипласта температура может быть снижена до 40°С;

- продолжительность обработки конкретных деталей устанавливают опытным путем.
- 4) Обработку сначала производят на катоде 3-10 мин, а в конце - на аноде 1-3 мин.
 - 5) Детали типа пружин, стальные детали с цементированными поверхностями, стальные тонкостенные (до 1мм) детали обрабатывают только на аноде в течение 3-10 мин.
 - 6) Обезжиривание деталей из меди и медных сплавов, коррозионно-стойкой и маломангнитной сталей производится на катоде.
 - 7) Аноды - никель, никелированная сталь, углеродистая сталь.
 - 8) Допускается заменять тринатрийфосфат эквивалентным количеством **пирофосфорнокислого натрия**.
 - 9) Допускается заменять синтаמיד-5 на **жидкое стекло** в количестве 3-5 г/л или **метасиликат натрия** растворимый в количестве 5-10 г/л.
 - 10) При обезжиривании деталей из меди и медных сплавов концентрацию едкого натра необходимо снизить до 5-10 г/л.
 - 11) При обезжиривании деталей из цинковых сплавов необходимо исключить из состава раствора едкий натр и обработку проводить на катоде.
 - 12) При обезжиривании деталей с полированной поверхностью применяют раствор с содержанием компонентов на нижнем пределе концентраций.
 - 13) Допускается перемешивание сжатым воздухом; при образовании большого количества пены в раствор добавляют 0,05-0,2 мл/л пеногасителя **КЭ-10-12**.

1.3.2. Травление

Поверхность металлов перед нанесением покрытий должна быть очищена от окалины, ржавчины и окисных пленок травлением.

Процесс травления обычно следует за процессом обезжиривания, причем высокое качество травления находится в прямой зависимости от качества предварительного обезжиривания.

Травление черных металлов осуществляют в различных кислотах и прежде всего в серной и соляной, а в некоторых случаях - в их смеси. Скорость удаления с поверхности деталей окалины, ржавчины и окислов зависит от их состава и структуры, а также от

состава травильного раствора, его концентрации и температуры и способов травления.

В общем виде состав окалины можно представить следующим образом: первый слой, прилегающий к поверхности металла, (50% толщины) составляет вюстит (FeO), следующий слой (40% толщины) составляет магнетит (Fe_3O_4) и последний наружный слой (10% толщины) – гематит (Fe_2O_3). Внутренний слой ржавчины состоит из гидрата закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, наружный слой – гидрат окиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Соляная кислота удаляет окислы с поверхности стали преимущественно за счет их растворения. В серной кислоте удаление окислов происходит главным образом за счет подтравливания металла и механического удаления разрыхленного слоя окислов выделяющимся водородом.

Для удаления окалины целесообразно применять смесь серной и соляной кислот (5-10% H_2SO_4 и 15-20% HCl).

При травлении в серной и соляной кислотах в растворы кислот вводят ингибиторы с целью предохранения металла от перетравливания, а также снижения удельного расхода кислоты и предотвращения диффузии в основу водорода, вызывающего хрупкость деталей. Большое распространение получили ингибиторы: уротропин; ЧМ - хинолиновые основания (смесь); ПБ-5 - продукт конденсации анилина с уротропином (БА-6) и с параформальдегидом (БА-12); синтанол ДС-10; сульфол НП-3; катапин К; КПИ-1,И-1 - высшие пиридиновые основания (смесь) и др. Необходимое содержание ингибиторов в травильных растворах колеблется от 0,1 до 2,0 %. Хорошие результаты (отсутствие перетравливания и снижение класса чистоты обработки поверхности) дает травление в концентрированной соляной кислоте с введением в нее уротропина 8-10 г/л и йодистого калия 0,5-1 г/л.

Ортофосфорную кислоту применяют для травления стальных изделий, главным образом, перед нанесением на них лакокрасочных покрытий.

Плавииковую кислоту применяют главным образом для травления отливок, имеющих на поверхности остатки формовочного песка.

Азотную кислоту для травления черных металлов, как правило не применяют вследствие сильно разъедающего и окисляющего действия ее на поверхности изделий.

Следует отметить, что при травлении стали в кислотах, особенно в отсутствии ингибиторов, на ее поверхности часто образуется шлам, состоящий в основном из карбидов железа. Его удаляют механически или электрохимически в щелочном растворе на аноде (едкий натр 100-150 г/л, анодная плотность тока 5-10 А/дм²).

Базовый раствор травления черных металлов (г/л):

НСl_{конц.}	150-350
Уротропин	40-50

- 1) Температура раствора 15-45 °С.
- 2) Продолжительность обработки устанавливают в зависимости от характера и толщины слоя окислов.
- 3) Раствор следует заменять новым при снижении концентрации кислоты до 5% и накоплении солей железа свыше 200 г/л.
- 4) Допускается замена уротропина на ингибитор БА-6 5-8 г/л, ингибитор В-1 или В-2 3-5 г/л, ингибитор КПИ-3 0,5-2,0 г/л.
- 5) При травлении пружинящих деталей в раствор добавляют калий йодистый 1-2 г/л при снижении концентрации уротропина до 10-40 г/л.
- 6) Для травления хромоникелевых и хромоникелево-молибденовых марок сталей в раствор добавляют концентрированную сериую кислоту 400-450 г/л.
- 7) Рыхление окалины допускается проводить в растворе химического оксидирования стали.
- 8) Снятие травильного шлама (в случае его образования) допускается проводить в растворе обезжиривания на аноде.
- 9) В случае применения базового раствора травления для активирования деталей перед нанесением гальванических покрытий необходимо исключить из его состава ингибитор и снизить концентрацию кислоты до 100-150 г/л.
- 10) Допускается применять для травления (удаления толстого слоя окислов) меди и медных сплавов.

Базовый раствор травления алюминия и его сплавов (г/л):

Натр едкий	50-150
-------------------	---------------

- 1) Температура раствора 45-80 °С.
- 2) Продолжительность обработки до 1,5 мин.

- 3) Для уменьшения выделения в атмосферу образующихся при травлении газов добавляют **сульфоил НП-3** в количестве 0,5 г/л.
- 4) Для предотвращения образования плотного осадка алюминатов добавляют **глюкоиат натрия** или **хелаты** в количестве 2,5-3,5 г/л.
- 5) При травлении алюминиевых деталей 1-, 2- и 3-го классов точности добавляют 9-10 г/л **агар-агара**, выполняющего функцию ингибитора.
- 6) Для получения серебристой, матовой поверхности алюминия и его деформируемых сплавов в раствор добавляют **хлористый натрий** в количестве 25-35 г/л или **двухромовокислый калий** 20-25 г/л и **хлористый натрий** до насыщения; концентрацию едкого натра поддерживают на верхней границе. Раствор матирования применяют перед эматалированием или анодным окислением.
- 7) Для получения светлой, мелкозернистой поверхности алюминия, похожей на сатинированную, увеличивают концентрацию едкого натра до 160-260 г/л и добавляют **азотиокислый натрий** 160-260 г/л, **азотистокислый натрий** 120-160 г/л, **тринатрийфосфат** 50-80 г/л, **декстрин** 0,5-1,0 г/л и **глюкоиат натрия** 40-50 г/л.
- 8) Продолжительность травления алюминия и его сплавов с целью получения определенной фактуры поверхности определяется требованиями к внешнему виду деталей с учетом их последующей обработки и составляет от 0,5 до 20 мин.
- 9) Осветление поверхности деталей после травления проводят при комнатной температуре в следующих растворах: для алюминия и его деформируемых сплавов – 300-400 г/л азотной кислоты; для литейных сплавов – 740-760 г/л азотной и 100-120 г/л плавиковой кислот.

9) Травление высококремнистых литейных сплавов алюминия проводят в растворе, содержащем 650-700 г/л азотной и 120-140 г/л плавиковой кислот, при комнатной температуре.

Травление меди и её сплавов проводят в растворах на основе серной, азотной, соляной или фосфорной кислот. Выбор того или иного раствора зависит от состава сплава и способа изготовления из него деталей (литьем, прокаткой, механической обработкой на станках). Из-за разнообразия как составов сплавов, так и способов изготовления деталей не представляется возможным определить какой-либо раствор травления в качестве базового.

Окалина большой толщины, образовавшаяся в процессе волочения, прокатки или термообработки, хорошо травится в

концентрированной серной кислоте, в которой в отсутствие окислителей растворяются окислы и почти не разрушается металл.

Травление деталей из меди и латуни обычно проводят в две стадии: сначала удаляют основной, плотно приставший слой окислов в растворе, содержащем 200-250 г/л серной кислоты, при температуре 50-80 °С, а затем для получения светлой полублестящей поверхности детали обрабатывают в смеси серной и азотной кислот с добавками хлоридов.

Для травления бронзы, особенно бериллиевой, можно применять раствор, в состав которого входит 250 г/л соляной и 380 г/л серной кислот, при температуре 95-98°С с последующим осветлением при комнатной температуре в растворе, содержащем 130-140 г/л серной кислоты и 320-360 г/л хромового ангидрида. Предварительное травление термообработанной бериллиевой бронзы можно проводить также в растворе, содержащем 80-100 г/л серной кислоты и 30-50 г/л бифторида аммония, при 40-50 °С.

Травление других металлов и сплавов, а также особые случаи травления осуществляют в соответствии с действующей нормативно-технической документацией.

1.3.3. Цинкование

Для нанесения гальванических цинковых покрытий можно использовать различные типы электролитов: кислые - сульфатные, хлоридные, фторборатные, сульфаматные; слабокислые - хлоридные и аммиакатные; щелочные - цианистые, цинкатные, пиррофосфатные, аминокислотные, а также их комбинации. По разным причинам в практике гальванотехники наиболее широкое распространение получили лишь несколько видов электролитов: щелочные - цианистые и цинкатные, кислые - сульфатные, а также слабокислые - хлоридные и аммиакатные.

В последние годы наблюдается тенденция к замене цианидных ванн на цинкатные и слабокислые и в некоторой степени на низкоцианистые. Таким образом, хотя и происходит определенное сокращение номенклатуры используемых в промышленности электролитов, ни одна из технологий не имеет подавляющего преимущества и не вытесняет другие полностью. И это естественно, так как ни один из электролитов не удовлетворяет полностью всему

комплексу требований, предъявляемых к качеству и свойствам покрытий, экологическим и санитарно-гигиеническим показателям. Поэтому выбор лучшего состава электролита для цинкования является достаточно сложной задачей.

В качестве основных критериев выбора базового электролита можно предложить следующие: качество покрытия (коррозионная стойкость, прочность сцепления с основой, равномерность распределения по толщине, декоративные свойства, пластичность, хроматируемость, паяемость), технологические характеристики процесса (производительность, интервал рабочих плотностей тока, температура электролита, возможность покрытия чугуна, литья и т.п., стабильность и простота в эксплуатации), экологическую безопасность, экономичность технологии.

Наиболее оптимальными электролитами являются **цинкатные**. Они превосходят другие типы растворов по степени экологической безопасности и экономичности. Цинкатные электролиты характеризуются высокой рассеивающей способностью, наносимые покрытия обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью. Основными недостатками цинкатных электролитов являются плохая паяемость наносимых из них покрытий, выделение в рабочую зону аэрозоли щелочи и непригодность для цинкования чугунных изделий.

По ряду показателей - скорости осаждения, интервалу рабочих плотностей тока и температур, степени наводороживания, лучшими являются **кислые сульфатные** электролиты. Им следует отдать предпочтение при высокопроизводительном цинковании изделий простой формы (цинкование проволоки, ленты и т.п.).

В некоторых случаях, например, при декоративном цинковании, а также при нанесении защитного покрытия на изделия из чугуна, литья, высокоуглеродистых сталей, целесообразно применение **слабокислых** электролитов. Однако высокая агрессивность хлор-ионов, снижение эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов в присутствии ионов аммония ограничивают область применения как хлоридных, так и аммиакатных электролитов. В случае, если предъявляются повышенные требования к пластичности осадков, то лучше применять безаммонийные хлоридные растворы.

Цианистые электролиты содержат сильно токсичные компоненты, что обуславливает необходимость в организации

транспортирования, хранения и растворения цианистых соединений отдельно от других химикатов. Попадание в цианистый электролит даже незначительных количеств кислоты вызывает выделение в рабочую зону паров синильной кислоты. Все это снижает санитарно-гигиенические условия труда при цинковании в цианистых электролитах. Обезвреживание цианосодержащих стоков осуществляется в отдельных системах очистки, что значительно усложняет процесс очистки сточных вод. Длительное время считалось, что превзойти цианистые растворы по рассеивающей способности вряд ли возможно. Однако в последние годы в результате использования в цинкатных электролитах новых блескообразующих добавок удалось разработать электролиты с рассеивающей способностью, превышающей 70-75%. Таким образом практическое применение цианистых электролитов может быть оправданным лишь при цинковании особо сложных деталей, сложнопрофильных деталей под пайку, изделий из чугуна, высокоуглеродистых сталей, литья.

Базовый состав электролита цинкования (г/л):

Окись цинка	5-20
Едкий натр	80-200
Добавка ЛВ-8490	1-4

- 1) Температура раствора 15-50 °С.
- 2) Плотность катодного тока 0,5-40 А/дм².
- 3) Плотность анодного тока 0,5-10 А/дм².
- 4) Расход добавки 0,1-0,4 мл/м² при толщине покрытия 1 мкм, или 0,005-0,02 мл/А·ч на подвесках; при обработке деталей в барабанах расход добавки увеличивается в 2-3 раза.
- 5) Скорость осаждения покрытия 0,1-1,2 мкм/мин.
- 6) Толщина светлого полублестящего цинкового покрытия до 30 мкм.
- 7) Аноды цинковые. Допускается применять стальные аноды или совместно цинковые и стальные.
- 8) Рассеивающая способность по току (в щелевой ячейке) до 75%. Чем ниже концентрация цинка, тем выше рассеивающая способность электролита, следовательно, чем рельефнее поверхность изделия, тем меньше должна быть концентрация цинка.

- 9) Высокая кроющая способность - возможность прокрытия внутренней поверхности труб на глубину до 4 диаметров без применения дополнительных анодов.
- 10) Наводороживание меньше, чем в цианистых электролитах.
- 11) Допускается замена добавки ЛВ-8490 на следующие добавки: ЛВ-4584 2-6 г/л или ДХТИ-ГИАП-160 4-8 г/л или ДХТИ-150 15-20 г/л или ЦКН-01 5-20 мл/л
- 12) Неполадки при цинковании из цинкатного электролита представлены в табл.1.3.

Таблица 1.3

Неполадки при цинковании из цинкатного электролита

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Покрытие темное, губчатое	1. Низкое содержание ZnO. 2. Повышенная катодная плотность тока. 3. Наличие меди более 0,1 г/л, свинца более 0,03 г/л.	1. Увеличить содержание ZnO. 2. Снизить катодную плотность тока. 3. Проработать электролит при плотности тока 0,2-0,3 А/дм ² до получения светлого покрытия.
Темные непрокрытые участки. Отсутствие покрытия по всей поверхности детали при низких плотностях тока	Экранирование деталей друг другом. Наличие окислителей (H ₂ O ₂ , нитратов и др.)	Изменить конструкцию подвески. Проработать электролит током, в случае загрязнения солями HNO ₃ заменить электролит.
Пассивирование анодов, выделение кислорода	1. Недостаток NaOH 2. Высокая анодная плотность тока.	1. Добавить NaOH. 2. Снизить анодную плотность тока.
Покрытие светлое мелкокристаллическое шероховатое	Загрязнение шламом и другими механическими примесями.	Отфильтровать электролит, надеть чехлы на аноды.

Базовый состав электролита декоративного цинкования деталей из чугуна, литья, высокоуглеродистых сталей (г/л):

Цинк хлористый	60-120
Калий хлористый	180-220
Кислота борная	15-25
Добавка ЦКН-1	4-8 мл/л
Добавка ЦКН-2	40-60 мл/л

- 1) Температура электролита 18-30 °С.
- 2) Плотность катодного тока 1,0-3,0 А/дм².
- 3) Плотность анодного тока 0,8-5,0 А/дм².
- 4) рН раствора 4,5-5,5.
- 5) Скорость осаждения до 0,7 мкм/мин.
- 6) Аноды цинковые марки ЦО, Ц1, помещенные в чехлы из пропиленовой или хлориновой ткани, бязи или бельтинга.
- 7) Допускается заменять добавку ЦКН на добавки: Лимеда НЦ-10 30-70 мл/л, Лимеда НЦ-20 2,5-5,0 мл/л или Лимеда ОЦ-1 20-40 мл/л, Лимеда ОЦ-2 1-6 мл/л или ДХТИ-цинк-104А 40-80 мл/л или ДХТИ-ГАЛТЭКС-106 30-50 мл/л, ДХТИ-ГАЛТЭКС-107(108) 10-15 мл/л.
- 8) Цинкование проводить при механическом перемешивании электролита.
- 9) Фильтрация электролита непрерывная.
Допускается периодическая фильтрация.
- 10) неполадки при цинковании из хлоридного электролита представлены в табл. 1.4.

1.3.4. Меднение

Базовый состав электролита блестящего меднения (г/л):

Медь сернокислая	190-235
Кислота серная	40-60
Хлор-ион	0,03-0,06
Добавка Б-7211	3-5

- 1) Температура раствора 18-25 °С.
- 2) Электролит перемешивать сжатым и очищенным от пыли и масла воздухом 0,3-0,5 м³/мин на 1 м² поверхности ванны.

Неполадки при цинковании из хлоридного электролита

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Покрытие темное, губчатое, рыхлое, полосчатое	Наличие загрязнений металлами: медь > 0,08 г/л, свинец > 0,05 г/л, сурьма > 0,05 г/л, олово > 0,8 г/л, мышьяк > 0,005 г/л.	Подкислить электролит 50% раствором соляной кислоты до pH 1,5-2,5. Проработать электролит при плотности тока 0,5-1,5 А/дм ² до получения светлого покрытия.
Покрытие хрупкое, темно-серое	Загрязнение органическими соединениями.	Подкислить электролит до pH 1,5-2,5. Профильтровать через активированный уголь марки КАД, СКТ, АР-3, или АУ. Откорректировать электролит по органическим добавкам. Проработать при плотности тока 5-6 А/дм ² до получения светлого покрытия.
Отсутствие покрытия даже на малоуглубленных участках, неравномерное покрытие. Ослабление блеска	Низкая рассеивающая способность электролита. Неправильное расположение деталей на подвеске. Повышенная температура раствора, pH < 3,5; плотность тока низкая, недостаток блескообразователя.	Добавить КСІ и органические добавки. Правильно смонтировать детали на подвеске. Понизить температуру, повысить pH, повысить плотность тока, добавить блескообразователь.
Покрытие светлое мелкокристаллическое шероховатое	Загрязнение шламом и другими механическими примесями.	Отфильтровать электролит, надеть чехлы на аноды.

3) Фильтрация электролита непрерывная. Допускается фильтрация периодическая.

4) Катодная плотность тока 2-7 А/дм².

5) Анодная плотность тока до 2,5 А/дм².

6) Аноды медные фосфорсодержащие марки АМФ.

7) Допускается замена добавки Б-7211 на следующие добавки: БС-1 или БС-2 4-6 г/л (катодная плотность тока до 11 А/дм²) или Лимеда Л-2А 4-6 г/л (катодная плотность тока до 7 А/дм²) или Лимеда ЛТ 3-6 г/л (катодная плотность тока 2-8 А/дм²) или ЛТИ-1 0,8-1,2 г/л (катодная плотность тока 1-3 А/дм²).

8) Неполадки при меднении представлены в табл. 1.5.

Таблица 1.5.

Неполадки при меднении

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Появление бугров меди в виде крупинок	Загрязнение механическими примесями и закисью меди.	Отфильтровать электролит. Повысить концентрацию серной кислоты.
Образование черных или коричневых полос	Наличие примесей сурьмы и мышьяка.	Проработать электролит при плотности тока 8-10 А/дм ² в течение нескольких часов.
Появление вздутий, шелушение покрытия	Плохая подготовка деталей.	Улучшить подготовку.
"Пригар" по острым ребрам и краям	Неравномерное распределение плотности тока. Повышенная плотность тока. Пониженное содержание меди	Экранировать крайние детали на подвеске проволокой. Снизить плотность тока. Повысить концентрацию меди.
Образование неплотного грубокристаллического покрытия в углублениях. Темное покрытие.	Недостаток серной кислоты.	Откорректировать по содержанию серной кислоты.
Образование хрупкого покрытия с блестящими полосами	Загрязнение электролита органическими примесями.	Проработать при анодной плотности тока 5-6 А/дм ² .

1.3.5. Никелирование

Базовый состав электролита никелирования (г/л):

Никель сернокислый	250-320
Никель хлористый	40-60
Кислота борная	25-40

1) Режим матового никелирования:

1.1) Температура раствора 20-55 °С.

1.2) рН раствора 4,0-5,5.

1.3) Катодная плотность тока 0,5-2,0 А/дм².

1.4) Для повышения пластичности покрытия допускается снизить содержание сернокислого никеля до 200 г/л и ввести сернокислый магний 20-50 г/л.

1.5) Допускается замена хлористого никеля на хлористый натрий 7-20 г/л.

2) Состав и режим блестящего никелирования:

2.1) Дополнительно ввести

1,4-бутиндиол (в пересчете на 100%-ный)	0,15-0,3 г/л
сахарин	1,0-2,0 г/л
фталимид	0,08-0,12 г/л;

рН раствора 4,0-4,8, катодная плотность тока 3-6 А/дм².

2.2) Дополнительно ввести

1,4-бутиндиол (в пересчете на 100%-ный)	0,027-0,135 г/л
сахарин	0,3-2,0 г/л
блескообразователь НИБ-3	6-10 мл/л
блескообразователь НИБ-12	0,003-0,015 мл/л;

рН раствора 3-5, катодная плотность тока 2-7 А/дм², норма расхода добавки Лимеда НИБ-3 составляет 12-17 мл/м², Лимеда НИБ-12 – 0,8-1,25 мл/м² при толщине покрытия 10 мкм.

2.3) Дополнительно ввести

сахарин	0,3-2,0 г/л
(или хлорамин Б	0,8-2,0 г/л)
блескообразователь Лимеда НИБ-13	1,7-3,5 мл/л;

рН раствора 3,5-5,5, катодная плотность тока 2-8 А/дм², норма расхода добавки Лимеда НИБ-13 составляет 20-25 мл/м² при толщине покрытия 10 мкм.

2.4) Дополнительно ввести

композиция ДХТИ-401

2-3 г/л;

pH раствора 4,5-5,5, катодная плотность тока 2-10 А/дм², норма расхода добавки 10-30 г/м² при толщине покрытия 10 мкм.

2.5) Для нанесения покрытия "сил-никель" дополнительно ввести

1,4-бутиндиол (в пересчете на 100%-ный) 0,15-0,3 г/л

сахарин 1,0-2,0 г/л

фталимид 0,08-0,12 г/л

каолин (размер частиц 0,1-3,0 мкм) до 3 г/л;

pH раствора 3,0-4,0, катодная плотность тока 3-6 А/дм², фильтрацию электролита не производить.

2.6) Температура раствора 50-60 °С.

2.7) Перемешивать раствор сжатым очищенным от пыли и масла воздухом со скоростью 0,01-0,02 м³ /мин на 1 дм длины катодной штанги.

3) Фильтрация электролита непрерывная или периодическая.

4) Аноды помещать в чехлы из пропиленовой или хлориновой ткани. Допускается применять чехлы из бязи и бельтинга (кроме электролита "сил-никель").

5) При низких плотностях тока допускается отсутствие чехлов.

6) Соотношение анодной и катодной поверхностей от 3:1 до 2:1.

7) Периодически или непрерывно проводить селективную очистку электролита.

8) Неполадки при никелировании представлены в табл. 1.6.

1.3.6. Хромирование

Состав универсального электролита и режим осаждения покрытия (г/л):

Хромовый ангидрид 125-250

Серная кислота 1,2-2,5

Хромоксан 0,15-0,2

1) Температура раствора 50-60 °С.

2) Катодная плотность тока 45-55 А/дм².

3) Выход металла по току 17-20 %.

4) Скорость осаждения покрытия 0,6-0,9 мкм/ч.

Неполадки при никелировании

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Слабый блеск покрытия.	Недостаток блескообразователя	Добавить блескообразователь.
	Низкое рН.	Повысить рН.
	Низкая плотность тока.	Повысить плотность тока.
Хрупкий осадок	Высокое рН.	Подкислить электролит.
	Загрязнение железом.	Селективно очистить электролит.
	Органические загрязнения.	Химически очистить электролит.
	Избыток перекиси водорода.	Прогреть электролит.
	Высокая плотность тока.	Снизить плотность тока.
	Недостаток борной кислоты.	Откорректировать концентрацию борной кислоты.
	Избыток блескообразователя.	Обработать активированным углем или проработать током.
	Плохая промывка перед никелированием.	Улучшить промывку.
Питтинг	Органические загрязнения.	Обработать активированным углем или перманганатом калия, откорректировать по добавкам.
	Завышена плотность тока.	Снизить плотность тока.
	Низкая рН.	Откорректировать рН.
	Слабое перемешивание.	Усилить перемешивание.
	Низкая температура.	Повысить температуру электролита.
	Занижена концентрация смачивателя.	Откорректировать концентрацию смачивателя.
	Занижена концентрация борной кислоты.	Откорректировать концентрацию борной кислоты.
Расслаивание никеля при многослойном никелировании	Пассивация предварительно нанесенного никелевого слоя.	Уменьшить межоперационный перерыв, проверить контакты.
	Завышена концентрация бутиндиола.	Произвести химическую очистку или разбавить электролит.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Покрытие: полосчатое, шероховатое, с продольными трещинами и питтингом;	Загрязнения: железо >0,2 г/л	Добавить 0,5-1 мл/л 30-33 %-ной H_2O_2 , подщелочить гидроокисью никеля до pH 6.0, осадок отфильтровать, довести pH до нормы.
темно-серое, с пузырьками;	кадмий, медь >0,02 г/л	Провести селективную очистку при pH 2,5-3,0 и плотности тока 0,1-0,2 А/дм ²
темное, полосчатое, растрескивающееся;	цинк >0,01 г/л	на гофрированных железных катодах до получения светлых покрытий. Довести pH до нормы и добавить блескообразователи.
шелушащееся;	алюминий >0,2 г/л	
шелушащееся, местами отсутствует	хром >0,05 г/л	
Отслаивание покрытия от основы	Плохая подготовка перед никелированием	Повторить подготовительные операции.
	Наличие свинца.	Провести селективную очистку.
Шероховатость осадков	Завышена плотность тока.	Снизить плотность тока.
	Механические загрязнения.	Усилить фильтрацию.
	Плохая промывка	Улучшить промывку.
	Низкая концентрация никеля.	Добавить соль никеля.
	Занижена температура.	Повысить температуру.
Шелушение покрытия	Присутствие в электролите окислителей.	Обработать электролит активированным углем и прокипятить.
Низкая рассеивающая и кроющая способность электролита	Низкая электропроводность электролита.	Добавить хлорид никеля.
	Органические и неорганические загрязнения.	Провести очистку электролита.
	Плохие контакты.	Проверить все контакты.
	Мала площадь анодов.	Увеличить площадь анодов.
	Занижена плотность тока.	Повысить плотность тока.

5) Объемная плотность тока 2 А/л, при этом количество выделяющегося джоулева тепла равно количеству тепла, теряющегося при самоохлаждении электролита, и температура

электролита будет удерживаться с достаточной точностью. При объемной плотности тока меньше 2 А/л электролит необходимо подогревать, при объемной плотности тока больше 2 А/л электролит охлаждают.

6) Максимальная твердость покрытий получается при: катодной плотности 55 А/дм² и температуре 60 °С и катодной плотности 45 А/дм² и температуре 50 °С.

7) Аноды из свинца. На поверхности свинцовых анодов в процессе электролиза образуется электропроводная темно-коричневая пленка двуокиси свинца, которая способствует окислению хрома (III) в хром (VI) и уменьшает шламообразование.

Помимо этого, на анодах, особенно при длительном пребывании их в электролите без тока, образуется желтый слой хромата свинца, непроводящего ток. Этот слой периодически удаляют крацеванием стальной проволочной щеткой под водой с предварительной обработкой в 5-10 %-ном растворе соляной кислоты. При длительном перерыве электролиза аноды должны быть извлечены из электролита и помещены в воду.

Наиболее распространены аноды из сплава свинца с 6-8% Sn и/или с 6-8% Sb, химически более стойкие и более прочные.

8) Для получения блестящих покрытий допускается заменять серную кислоту и хромоксан на добавку ДХТИ-хром-11 или ДХТИ-10 или ДХТИ-11 в количестве 8-10 г/л, при этом концентрацию хромового ангидрида увеличивают до 270-350 г/л.

9) Изделия, подготовленные полностью, то есть снабженные изоляцией, экранами, дополнительными анодами, обезжиривать в щелочных растворах нежелательно. Занесение в ванну хромирования оставшегося под изоляцией щелочного раствора может сильно ухудшить сцепляемость хрома.

10) Массивные детали рекомендуется предварительно прогреть: стальные детали нужно выдержать до включения тока в ванне хромирования при рабочей температуре, пока они не прогреются до температуры электролита, на что требуется в зависимости от массы детали от 15 до 30 мин. Медные и латунные детали, которые в электролите без тока активно травятся, нужно перед загрузкой в ванну хромирования прогреть в горячей воде, температура которой на 5-10 °С выше рабочей температуры электролита хромирования. В противном случае может появиться подгар, хрупкость и плохое сцепление покрытия.

11) Активирование стальных деталей перед нанесением хромового покрытия можно проводить непосредственно в ванне хромирования обработкой "обратным током" (на аноде) в течение короткого времени. После этого, не вынимая детали из ванны, переключают полярность тока, чтобы деталь оказалась катодом. Между "обратным" и "прямым током" необходима пауза 2-3 с. Продолжительность анодного декапирования для стали - 30 с, для чугуна - 10 с.

12) При твердом хромировании сложнопрофилированных деталей начинают процесс хромирования при плотности тока в полтора-два раза больше нормальной, выдерживают при этом токе 5 мин и затем плавно и постепенно в течение 15-20 мин снижают плотность тока до нормы.

13) Основные неполадки при хромировании представлены в табл.1.7.

Таблица 1.7.

Основные неполадки при хромировании

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Непокрытые хромом участки	1.Наличие слоя окислов на поверхности детали. 2.Пассивирование стали за счет неоднократного перехромирования (более 3-4 раз). 3.Наличие отверстий. 4."Газовые" мешки и взаимное экранирование деталей. 5.Неправильное расположение анодов.	1.Улучшить подготовку деталей. 2.Прогреть деталь при 300-400°С в течение 3-5 часов в зависимости от ее массы, зачистить хромируемую поверхность. 3.Заделать отверстия свинцовыми пробками. 4.Правильно разместить детали в ванне. 5.Расположить аноды равномерно относительно деталей.
На никелевом подслое хром осаждается частично	Пассивирование никеля.	Снять хромовое покрытие в соляной кислоте, отполировать и вновь хромировать. Применять для глянковки никеля крокусную пасту вместо хромовой.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Образование на покрытии точек и пор, видимых невооруженным глазом	1. Глубокие риски, поры и раковины в металле, в которых задерживаются пузырьки водорода. 2. Электролит загрязнен взвешенными частицами.	1. Довести чистоту обработки поверхности деталей до требуемой чертежом. Периодически встряхивать детали и подвешивать их так, чтобы пузырьки могли свободно удаляться. 2. Отфильтровать электролит.
Покрытие серое с мелкими кристалликами	1. Несоответствие между температурой и плотностью тока. 2. Недостаточное содержание серной кислоты. 3. Значительное содержание Cr^{3+} (более 10 г/л). 4. Большое содержание железа (более 7 г/л) и меди (более 5 г/л). 5. Низкое содержание хромового ангидрида.	1. Привести в соответствие плотность тока с температурой. 2. Добавить серную кислоту в соответствии с данными анализа. 3. Окислить трехвалентный хром в шестивалентный. 4. Обновить или очистить электролит. 5. Повысить концентрацию хромового ангидрида.
Покрытие темное, заметно растворение свинца на стенках ванны; прекращение осаждения хрома	Наличие в электролите нитратов.	При наличии (до 0,1 г/л) нитратов осадить сульфаты углекислым барием и проработать электролит при большой катодной плотности тока; при больших количествах нитратов заменить электролит.
Непрохромирование нижних поверхностей цилиндра при хромировании труб	Неравномерное распределение плотности тока по длине цилиндра.	Увеличить длину хромируемого цилиндра металлическими втулками того же диаметра.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Отслаивание хрома вместе с никелевым подслоем	Плохая подготовка поверхности перед никелированием.	Улучшить подготовку поверхности перед никелированием. Снять недоброкачественное покрытие и вновь отникелировать в электролите с нормальным рН.
Образование шероховатого покрытия и бугорков	<p>1. Наличие в электролите механических примесей: анодный шлам, разрушенный изоляционный материал, нерастворимые частицы хромового ангидрида.</p> <p>2. Подогрев электролита со дна ванны, мелкая глубина ванны.</p> <p>3. Наличие на поверхности деталей глубоких рисок или следов окислов, способствующих образованию грубых кристаллов.</p>	<p>1. Фильтрация электролита; применять для изоляции нерастворимые в хромовом электролите материалы (плексиглас, винипласт и т.п.).</p> <p>2. Подогрев электролита производить только с боковой поверхности ванны, углубить ванну в соответствии с длиной деталей.</p> <p>3. Довести чистоту обработки поверхности до требуемой в чертеже.</p>
Дендритообразование на поверхности толстых хромовых покрытий	<p>1. Низкая температура электролита при данной плотности тока.</p> <p>2. Отсутствие Cr(III) в электролите при содержании H_2SO_4 на предельно высоком уровне.</p>	<p>1. Привести в соответствие температуру электролита с плотностью тока.</p> <p>2. Проработать электролит при соотношении анодной к катодной плотности тока более 2:1 до содержания 3-5 г/л Cr(III).</p>

14) Загрязнения в хромовом электролите и способы поддержания работоспособности электролита.

Для электролита хромирования сравнительно не так опасны загрязнения тяжелыми металлами. Допустимыми пределами загрязнения считают железом 8-10 г/л, медью 3-5 г/л, хромом (III) 8-10 г/л.

Более вредны анионы. Соляная кислота вредна не столько для электролита, сколько для свинцовой футеровки и свинцовых и свинцовосплавных анодов, так как она вызывает усиленную их коррозию. Так же действуют и хлористые соли. Азотная кислота даже в малых количествах очень сильно снижает выход хрома по току. Предельно допустимое содержание азотной кислоты или ее аниона равно 0,1 г/л. Загрязнение электролита хромирования азотной кислотой может произойти только вследствие какой-нибудь грубой ошибки обслуживающего персонала. Применение анодного активирования в ванне хромирования вместо декапирования в солянокислом растворе, а также нехлорированной воды для промывки после операций, предшествующих хромированию, исключает попадание ионов хлора в электролит хромирования.

Использование резины или различных изделий из нее для изоляции, прокладок и т.п. приводит к снижению прочности сцепления хромового покрытия с хромом (при многослойном хромировании или при возобновлении хромировании после перерыва). Обычное однослойное хромирование в присутствии резины проходит нормально, без какого-нибудь заметного ухудшения качества покрытия. Электролит можно очистить проработкой током. Требуемое время проработки указать трудно; оно не очень велико и зависит от продолжительности пребывания резины в ванне.

Трехвалентный хром образуется на катоде за счет реакции неполного восстановления Cr^{6+} , но одновременно происходит и его окисление на аноде. Если плотность тока на аноде больше, чем на катоде, то образующийся на катоде трехвалентный хром не успевает полностью окислиться на аноде, и, наоборот, при меньшей плотности тока на аноде, чем на катоде, окисление трехвалентного хрома на аноде идет интенсивнее, чем его восстановление на катоде. При анодной плотности тока, вдвое меньшей, чем катодная, равновесие между скоростями восстановления и окисления хрома устанавливается в наиболее оптимальных пределах. Если же по недосмотру или по технической необходимости (например, при хромировании внутренних полостей со сравнительно небольшими анодами), это оптимальное отношение площадей анодной и катодной поверхностей нарушится, то нарушится и оптимальное соотношение между концентрациями трехвалентного и шестивалентного хрома. Это может произойти и при пользовании

большим количеством стальных или титановых вспомогательных анодов, на которых окисление трехвалентного хрома практически не происходит.

Избыточный трехвалентный хром окисляют проработкой электролита током при соотношении площади анодов к площади катодов более 2:1 ($S_{a(Pb)} : S_{k(Fe)}$ от 3:1 до 5:1). Аноды должны быть обязательно из свинца или сплава свинца с сурьмой или с оловом. Продолжительность проработки нужно выдерживать на основании результатов химического анализа из расчета примерно 14,4 Ккал (4 А·ч) на 1 г подлежащей окислению Cr_2O_3 . Для поддержания концентрации трехвалентного хрома в допустимых пределах желательно не проводить подряд много операций хромирования внутренних поверхностей, а чередовать их с хромированием наружных поверхностей при отношении анодной площади к катодной 2:1.

При недостатке трехвалентного хрома и после приготовления свежего раствора следует проработать электролит током при 45-50°C и соотношениях $S_{a(Pb)} : S_{k(Fe)}$, равных от 1:4 до 1:6.

Сильно загрязненный медью или железом электролит либо разбавляют свежей порцией раствора для снижения концентрации вредного металла ниже предельно допустимой, либо сливают на регенерацию или утилизацию.

Состав саморегулирующегося электролита и режим осаждения покрытия (г/л):

Хромовый ангидрид	220-250
Стронций сернокислый	5,5-6,5
Калий кремнефтористый	18-20

- 1) Температура раствора 55-65 °С.
- 2) Катодная плотность тока 40-100 А/дм².
- 3) Объемная плотность тока 2 А/л; при объемной плотности тока меньше 2 А/л ванну необходимо подогревать, при объемной плотности тока больше 2 А/л - охлаждать.
- 4) Выход металла по току 17-20 %.
- 5) Рекомендуется для получения твердых износостойких покрытий при размерном хромировании.
- 6) Максимальная твердость покрытий получается при: катодной плотности 55 А/дм² и температуре 60 °С и катодной плотности 45 А/дм² и температуре 50 °С.

- 7) Скорость осаждения покрытия от 0,6 до 1,6 мкм/мин.
- 8) Аноды из сплава свинец-олово с содержанием олова 5-10%. При длительном перерыве электролиза аноды должны быть извлечены из электролита и помещены в воду.
- 9) Футеровка ванны из винипласта.
- 10) Перед пуском электролита в эксплуатацию следует его нагреть до температуры 45-60 °С и проработать при плотности тока 4-6 А/дм² в течение 4-5 часов.
- 11) Для скоростного хромирования и получения прочного сцепления покрытия с высоколегированными и коррозионно-стойкими сталями и специальными сплавами допускается замена стронция сернокислого на кальций фтористый 8-10 г/л.
- 12) Для уменьшения агрессивности раствора допускается добавлять алюминий металлический 2,5-4,0 г/л и аммиак водный (25%-ный) 50-70 мл/л.
- 13) Для снижения агрессивности электролита и расширения интервала плотностей тока рекомендуется заменять стронций сернокислый и калий кремнефтористый на: добавку **Лимеда X-80** 13-15 г/л, при этом катодная плотность тока 2-80 А/дм² температура раствора 20-60 °С или добавку **ДХТИ-10**, **ДХТИ-11**, **ДХТИ-хром-11** или **ДХТИ-хром-12** 7-10 г/л, катодная плотность тока 3-80 А/дм² температура - 35-65 °С.
- 14) Для уменьшения выноса электролита в атмосферу допускается вводить препарат "**Хромин**" 0,5-2 г/л или укрывать поверхность электролита поплавками.
- 15) Влияние различных факторов на внешний вид покрытий: при снижении температуры ниже 50 °С наблюдается появление шероховатости покрытия; при уменьшении концентрации CrO₃ ниже 200 г/л или при увеличении выше 350 г/л осадки становятся матовыми; при недостатке в электролите K₂SiF₆ осадки получаются матовыми; при недостатке в электролите SrSO₄ на поверхности покрытий появляются мелкие черные точки.
- 16) Основные неполадки при хромировании в саморегулирующемся электролите представлены в табл.1.9.

Основные неполадки при хромировании в саморегулирующемся электролите

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Снижение блеска покрытия и серый цвет в углублениях, ухудшение кроющей способности	Низкая температура электролита и плотность тока, не перемешан электролит.	Хорошо размешать содержимое ванны, установить правильный режим работы.
Ухудшение блеска покрытия, снижение выхода металла по току, перемешивание электролита и изменение режима работы улучшений не дают	Низкая концентрация сернокислого стронция и кремнефтористоводородного калия. Высокое содержание железа в электролите.	Провести анализ на содержание основных компонентов и по его результатам откорректировать электролит
Электролит работает нестабильно, после перемешивания его работоспособность улучшается, а затем вновь ухудшается	Наличие анодного шлама и других частиц, которые выпадают на дно в виде ила и плотно прикрывают избыток сернокислого стронция и кремнефтористого калия – нарушается саморегулирование электролита.	Дать электролиту отстояться 24-48 ч, осторожно слить в запасную ванну и извлечь осадок со дна. Промыть ванну, перелить в нее электролит и откорректировать его.
При хромировании крупногабаритных или сложнопрофилированных изделий непрокрытие отдельных участков, ухудшение блеска кроющей способности	На поверхности анодов образовалась толстая пленка окислов, частичное пассивирование анодов, осаждение хрома только напротив незапассивированных участков анодов.	Выгрузить аноды и очистить их поверхность до металлического блеска.

17) Загрязнения и способы поддержания работоспособности саморегулирующегося электролита аналогичны загрязнениям и способам поддержания работоспособности универсального электролита; отличие заключается в повышенных допустимых

пределах загрязнения железом - до 25 г/л и хромом (III) - до 20-25 г/л.

18) Рекомендуемые режимы при различных видах хромирования представлены в табл.1.8.

Таблица 1.8.

Рекомендуемые режимы при различных видах хромирования

Вид покрытия	Температура, °С	Плотность тока, А/дм ²	Скорость осаждения, мкм/ч
Защитно-декоративное	50-60	40-80	40-80
“Молочное”	55-65	20-30	19-28
Твердое	55-65	50-70	30-60
“Пористое”	42-48	40-80	46-80
Восстановление деталей	35-45	70-80	60-100

1.3.7. Кадмирование

Базовый состав электролита блестящего кадмирования с меньшим, чем в цианистых электролитах наводороживанием (г/л):

Кадмий серноокислый	40-60
Аммоний серноокислый	140-200
Кислота борная	25-30
Добавка ДХТИ-203-МА	30-40
Добавка ДХТИ 203-МБ	10-20

- 1) Температура электролита 15-35 °С.
- 2) Плотность катодного тока 1,0-3,0 А/дм².
- 3) Плотность анодного тока 0,5-1,0 А/дм².
- 4) рН раствора 1,5-3,0.
- 5) Скорость осаждения до 12-40 мкм/ч.
- 6) Аноды кадмиевые марки КдО, Кд1 по ГОСТ 1468-71, помещенные в чехлы из пропиленовой или хлориновой ткани, бязи или бельтинга.
- 7) Добавки ДХТИ представляют собой смесь органических веществ: *n*-метилен-аминобензолсульфокислоты, триэтанолamina, полиэтиленгликоля и смачивателя “Прогресс”, и относятся к 3 классу опасности.

- 8) Норма расхода добавок 15-30 г/м² при толщине покрытия 10 мкм.
 9) Покрытие наносят на детали из стали, в том числе термообработанных, меди, латуни на подвесочных и вращательных установках.
 10) Допускается периодическая фильтрация.
 11) Неполадки при кадмировании представлены в табл. 1.10.

Таблица 1.10.

Неполадки при кадмировании

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Покрытие темное	Повышенное значение рН.	Снизить значение рН электролита подкислением.
Покрытие: черное, рыхлое, мажущееся; темное-серое, пятнистое; рыхлое темно-серое с коричневым отливом, полосчатое; темно-серое, рыхлое; темно-серое, хрупкое, питтинг; темно-серое	Металлы: сурьма > 0,2 г/л железо > 1,0 г/л медь > 0,1 г/л свинец > 0,2 г/л олово > 0,2 г/л никель > 1,0 г/л	Проработать электролит при плотности тока 0,2-0,4 А/дм ² , объемной плотности тока 3-6 А·ч/л на гофрированных катодах.
Покрытие хрупкое, темно-серое	Загрязнение органическими соединениями.	Подкислить электролит до рН 1,5-2,5. Профильтровать через активированный уголь марки КАД или СКТ, АР-3, АУ. Откорректировать электролит по органическим добавкам. Проработать при плотности тока 5-6 А/дм ² до получения светлого покрытия.
Низкая скорость осаждения кадмия	1. Низкое значение рН электролита. 2. Недостаточная концентрация сернистого кадмия.	1. Повысить значение рН электролита добавлением водного раствора аммиака 2. Повысить концентрацию сернистого кадмия.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Неравномерное покрытие, отсутствие покрытия в углублениях	1. Недостаточная концентрация сернокислого аммония. 2. Низкая плотность тока. 3. Перегрев электролита.	1. Повысить концентрацию сернокислого аммония. 2. Увеличить плотность тока. 3. Снизить температуру электролита
Ослабление блеска	1. Повышенная температура. 2. Низкая плотность тока. 3. Недостаток блескообразователя.	1. Понизить температуру электролита. 2. Повысить плотность тока. 3. Повысить содержание блескообразователя.
Шероховатость покрытия	1. Наличие в электролите взвешенных частиц шлама и пыли. 2. Повышенная плотность тока.	1. Отфильтровать электролит. 2. Снизить плотность тока.
Отслаивание покрытия	1. Некачественное обезжиривание и декапирование. 2. Повышенное содержание ионов железа в электролите.	1. Повысить качество подготовки перед нанесением покрытия. 2. Осадить железо перекисью водорода и отфильтровать электролит.

1.3.8. Нанесение покрытия олово-висмут

Базовый состав электролита и режим осаждения покрытия (г/л):

Олово сернокислое	40-60
Кислота серная	100-110
Висмут сернокислый	0,5-1,0
Препарат ОС-20	6-20
Блескообразователь	3-10

1) Температура раствора 15-25 °С.

2) В качестве блескообразователя добавлять в присутствии формалина (37%) 4-7 мл/л: ацетилацетон 3-4 г/л (катодная плотность тока 2-4 А/дм²) или добавку Лимеда Sn-2 5-10 г/л (катодная

плотность тока 2-4 А/дм²) или добавку БОС-2 6 г/л (катодная плотность тока 2-7 А/дм²) или добавки ЦКН-31 3-12 мл/л и ЦКН-32 1-2 г/л (катодная плотность тока 4-40 А/дм²).

3) Допускается заменять сернокислый висмут на эквивалентное количество азотнокислого висмута.

4) Допускается заменять препарат ОС-20 на синтанол ДТ-7 в количестве 8-15 г/л.

5) При обработке деталей насыпью допускается увеличивать концентрацию серной кислоты до 180 г/л.

5) Фильтрация электролита периодическая.

6) Рекомендуются обработку вести на качающихся катодных штангах.

7) Анодная плотность тока 1-2 А/дм².

8) Аноды - олово (в чехлах из ткани "Хлорин"). При отсутствии тока аноды следует извлекать из электролита.

9) Загрузка деталей под током.

10) Количество висмута в покрытии от 0,01 до 1%.

11) Основные неполадки при нанесении покрытия олово-висмут представлены в табл. 1.11.

Таблица 1.11.

Основные неполадки при нанесении покрытия олово-висмут

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Покрытие шероховатое	Высокая плотность тока. Загрязнение механическими примесями.	Снизить плотность тока. Отфильтровать электролит.
Получение матовых покрытий		
Темно-серое покрытие	Наличие меди, высокое содержание висмута.	Проработать электролит.
Низкое содержание висмута в покрытии	Недостаток висмута в электролите.	Добавить соль висмута.
Пятнистость	Плохая промывка.	Тщательно промыть детали.
Плохая паяемость сразу после покрытия	Наличие более 0,1 г/л меди в электролите.	Проработать электролит при плотности тока 3-4 А/дм ² и 1-1,5 В.

<u>Получение блестящих покрытий</u>		
Темное покрытие	Наличие примесей ионов тяжелых металлов: никеля >0,3 г/л, меди >0,4 г/л, кадмия >0,8 г/л, железа >0,5 г/л, цинка >2,0 г/л.	Проработать при плотности тока 0,2-0,3 А/дм ² .
Матовое покрытие	Недостаток блескообразователя	Добавить блескообразователь.
Несплошность покрытия, питтинг	Недостаток ОС 20.	Добавить ОС 20.
Пятнистое покрытие	Недостаток формалина.	Добавить формалин.
Хрупкое покрытие	Повышенное содержание органических примесей.	Обработать перекисью водорода, отфильтровать через активированный уголь

1.3.9. Нанесение покрытия олово-свинец

Базовый состав раствора и режимы осаждения (г/л):

Свинец борфтористый (в пересчете на металл)	25-45
Олово борфтористое (в пересчете на металл)	40-60
Кислота борфтористоводородная (свободная)	40-100
Кислота борная	25-30

1) Температура раствора 15-30 °С.

2) Аноды из сплава олово-свинец того же состава, что и осаждаемое покрытие. Для изготовления анодов применяют свинец марок С0, С1, олово марки О1.

3) Для повышения рассеивающей способности снижают концентрации металлов, увеличивают содержание борфтористоводородной кислоты до 350 г/л и вводят поверхностно-активные добавки.

4) Для получения матовых покрытий добавлять:

Клей мездровый	3-5 г/л, (или пептон 1-2 г/л)
Гидрохинон	0,8-1,0 г/л.

Плотность тока 1-2 А/дм², скорость осаждения покрытия 0,4-0,5 мкм/мин. Содержание олова в сплаве зависит от состава электролита и представлено в табл.1.12.

5) Для получения блестящих покрытий (олово 60 ± 2 %) добавлять:

Добавка БОС-2	6 г/л
Формалин (37%-ный)	20 мл/л
Синтанол ДС-10	6-20 г/л

плотность тока 2-7 А/дм², или

Препарат Н-3	3 г/л
Формалин (37%-ный)	20 мл/л

плотность тока 4-12 А/дм², или

Добавка ЦКН-31	3-10 мл/л
Добавка ЦКН-32	1-2 г/л
Формалин (37%-ный)	3-20 мл/л
Препарат ОС-20	15-30 г/л

плотность тока 3-12 А/дм².

Таблица 1.12.

Содержание олова в сплаве в зависимости от состава электролита

Содержание олова в сплаве, %	Состав электролита, г/л		
	Свинец	Олово	Клей
7	88-90	7-10	0,5-0,6
10	80-88	10-15	0,5-0,6
15	65-80	15-25	1,0-1,5
25	45-65	25-40	1,0-1,5
40	35-45	40-50	3,0-3,5
50	25-35	50-60	4,0-4,5
60	20-25	60-65	5,0-5,5

6). Основные неполадки при нанесении покрытия олово-свинец представлены в табл.1.13.

7) Допустимое содержание меди не более 0,1 г/л; олова (IV) не более 2 г/л; цинка не более 0,3 г/л; кадмия не более 0,25 г/л; железа не более 0,6 г/л.

Основные неполадки при нанесении покрытия олово-свинец

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Образование острых наростов на краях деталей	Высокая плотность тока.	Снизить плотность тока.
Крупнокристаллическое покрытие, дендритные наросты	Недостаток борфтористоводородной кислоты. Недостаток клея.	Откорректировать электролит.
Плохая рассеивающая способность электролита	Недостаток свободной борфтористоводородной кислоты.	Откорректировать электролит.
Плохое сцепление покрытия	Плохая подготовка перед покрытием.	Улучшить подготовку деталей.
Плохая паяемость сразу после покрытия	Наличие более 0,1 г/л меди в электролите.	Проработать электролит при плотности тока 3-4 А/дм ² и 1-1,5В.
Образование полосчатых покрытий	Избыток клея.	Отфильтровать осадок, Разбавить электролит водой, откорректировать по составу.
Матовое покрытие	Недостаток блескообразователя.	Добавить блескообразователь.
Избыток свинца в покрытии	1. Избыток свинца в электролите. 2. Недостаток клея, свинец в норме. 3. Недостаток олова.	1. Осадить избыток свинца серной кислотой в отдельной порции электролита. 2. Добавить 1-2 г/л клея. 3. Проработать электролит с добавочными оловянными анодами.
Обеднение электролита по олову и свинцу	Плохая растворимость анодов вследствие их пассивирования.	Зачистить аноды и периодически их зачищать через 1,5-2,0 ч работы. Увеличить анодную поверхность.

1.3.10. Анодное окисление алюминия и его сплавов

Анодное окисление алюминия и его деформируемых сплавов

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Кислота серная 180-200

- 1) Применяется для анодных покрытий на алюминии и деформируемых сплавах (плакированных и неплакированных), а также на сплавах алюминия с содержанием меди не более 4,5 %.
- 2) Допускается обработка литейных сплавов с пористостью не более 3 класса.
- 3) Для повышения коррозионной стойкости, механической прочности или придания декоративного вида покрытия подвергают дополнительным обработкам: пропитке маслами, смазками, лаками, наполнению в воде, в красителях и пассивирующих растворах.
- 4) Анодное окисление.
- 4.1) Режим обработки устанавливают в зависимости от марки сплава (табл. 1.14).

Таблица 1.14.

Режимы анодного окисления различных марок сплавов

Марка сплава	Температура, °С	Напряжение, В	Плотность тока, А/дм ²	Время обработки, мин
АМг3, АМг5, АМг6, АМг7 и АМгМ	15-22	12-13	1,0-1,5	25-45
Силумин типа АЛ2, АЛ4 и др.	15-22	12-24	1,5-2,5	25-60
Сплавы АК5 и АВ	15-22	12-15	1,0-1,5	30-45
Чистый алюминий, а также плакированный им материал	15-22	12-15	1,0-1,5	40-60
Сплавы типа Д16 (неплакированные)	15-22	12-15	1,0-1,5	30-55
Сплавы АК4 и АК8	15-22	17-20	1,5-2,5	50-60
Резино-металлические детали (независимо от рода сплава)	15-22	12-15	1,0-1,5	25-30
Заклепки из сплавов Д18П, АМг5 и В65	15-22	13-20	1,0-2,0	40-50

4.2) Плакированный лист толщиной до 0,8 мм обрабатывают при плотности тока 0,7-0,8 А/дм² в течение 30-40 мин во избежание позеленения покрытия. Толщина покрытия получается примерно 5 мкм.

4.3) Напряжение до заданного значения повышают постепенно в течение 5-10 мин.

- 4.4) При перемешивании электролита допускается повышать температуру до 25 °С
- 4.5) Не рекомендуется производить одновременно обработку деталей из различных по составу сплавов, например силумина и дюралюмина, в связи с тем, что различные сплавы требуют различного режима обработки. Одновременное анодное окисление таких деталей приводит к растравливанию одного из сплавов.
- 4.6) Допускается анодирование деталей переменным током частотой 50 Гц при плотности тока 2,0 А/дм².
- 4.7) Для последующей окраски органическими красителями в светлые цвета продолжительность обработки 15-25 мин; в темные цвета - 40-60 мин.
- 4.8) Допускается анодирование деталей сложной конфигурации с отверстиями малых диаметров при плотности тока 0,5 А/дм². Продолжительность обработки до 60-70 мин.
- 4.9) Допускается сокращение времени обработки до 20 мин для деталей, изготовленных по 7 и 8 квалитетам.
- 4.10) Электрическая прочность пленки по пробивному напряжению 120-200 В.
- 5) Анодное окисление твердое.
- 5.1) Толщина деталей должна быть не менее 0,5 мм, радиус закругления не менее 0,2 мм.
- 5.2) Режим обработки устанавливают в зависимости от марки сплава (табл.1.15).

Таблица 1.15.

Режимы анодного окисления твердого различных марок сплавов

Марка сплава	Температура, °С	Напряжение, В		Плотность тока, А/дм ²	Время обработки, мин
		начало	конец		
Чистый алюминий А7 и др.	0-5	25-20	30-80	1,5-2,5	до 90
Сплавы типа АМг, АВ и т.п.	0-5	15-20	60-120	1,5-2,5	до 90
Сплавы типа АЛ4 и т.п.	0-5	15-20	60-120	1,5-2,5	до 90
Сплавы АК6, АК8, Д16 и др.	от -6 до -10	18-20	40-120	2,0-2,5	до 90

- 5.3) Содержание серноокислого алюминия допускается до 25 г/л.
- 5.4) Пробивное напряжение до 500 В.

5.5) Процесс ведут при перемешивании электролита.

5.6) Твердое анодирование сплавов алюминия с содержанием меди более 4,5 %, а также сплавов АК6, АК8 и АЛ4 рекомендуется производить в электролите с содержанием 300-380 г/л серной кислоты, начальная плотность тока 0,5-0,8 А/дм² (через 20-30 мин постепенно повышают плотность тока до заданного значения).

5.7) Продолжительность процесса устанавливают в каждом конкретном случае, конец процесса определяют моментом достижения наибольшего напряжения. При этом наблюдается увеличение силы тока, а затем падение напряжения.

5.8) Детали, подвергающиеся комбинированному (обычному и глубокому) анодному окислению, сначала проходят глубокое анодирование с изоляцией поверхностей, не подлежащей глубокому анодированию.

5.9) При добавлении щавелевой кислоты 10-20 г/л температуру обработки допускается повышать до 10-25 °С; плотность тока 2-5 А/дм², напряжение до 90 В, время обработки 30-60 мин.

6) Катоды - сталь марки 12Х18Н9Т, свинец.

7) Неполадки при анодном окислении алюминия и его сплавов в серноокислом электролите представлены в табл. 1.16.

Таблица 1.16.

Неполадки при анодном окислении алюминия и его сплавов в серноокислом электролите

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Малая толщина пленки или отсутствие ее на отдельных участках	1. Плохой контакт подвесного приспособления с оксидируемым изделием и анодной штангой. 2. Высокая температура электролита. 3. Большая концентрация серной кислоты.	1. Обеспечить плотный контакт приспособления с изделием и анодной штангой. 2. Охлаждением или перемешиванием понизить температуру до 16-18°С. 3. Разбавить электролит водой.
Радужные пятна, тонкая оксидная пленка	Плохой контакт подвесного приспособления с изделием и анодной штангой.	Обеспечить плотный контакт приспособления с изделием и анодной штангой.
Рыхлая оксидная пленка, плохая адгезия к металлу	Перегрев электролита (температура выше 22 °С)	Охлаждением и перемешиванием снизить температуру электролита до рабочей.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Темные полосы, пятна, питтинг	1. Большое содержание примесей алюминия в растворе. 2. Большое содержание примеси хлоридов.	1. Слить электролит, отделив от него осадок гидроксида алюминия. 2. Сменить электролит.
Прижог металла, цвета побежалости	1. Плохой контакт подвесного приспособления с оксидируемым изделием и анодной штангой. 2. Короткое замыкание между изделием и катодом. 3. Соприкосновение изделий друг с другом.	1. Обеспечить плотный контакт приспособления с изделием и анодной штангой. 2. Устранить замыкание. 3. Увеличить расстояние между изделиями.
Отсутствие пленки в глухих отверстиях	Образование газовых мешков у дна отверстий.	Завешивать изделия в ванну глухими отверстиями вверх, обеспечивая выход газов.
Серый порошкообразный налет на оксидной пленке	Плохая очистка поверхности изделий перед оксидированием.	Улучшить очистку поверхности изделий перед оксидированием.
Высокая хрупкость пленки	Низкая температура электролита.	Повысить температуру электролита.
Рыхлая пленка, сползающая после адсорбционного окрашивания	Большое содержание примесей алюминия в растворе.	Слить электролит, отделив от него осадок гидроксида алюминия.
Растравливание оксидной пленки	1. Высокая температура электролита. 2. Большая концентрация серной кислоты. 3. Большая продолжительность электролиза.	1. Охлаждением или перемешиванием понизить температуру. 2. Разбавить электролит водой. 3. Уменьшить продолжительность электролиза.
Белые пятна на участках пор и трещин металла	Плохая промывка изделий после оксидирования.	Улучшить промывку изделий, ввести обработку в растворе CrO_3 .
Низкая коррозионная стойкость	Малая толщина оксидной пленки.	Увеличить толщину пленки, повысив плотность тока до 1-1,5 А/дм ² ; увеличить продолжительность электролиза.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Слабая интенсивность окраски пленки органическими красителями	1. Малая толщина пленки. 2. Наличие загрязнений в пленке.	1. Увеличить продолжительность процесса. 2. Перед окрашиванием обработать в 50%-ном растворе азотной кислоты с последующей тщательной промывкой в проточной воде.

Анодное окисление алюминия и его сплавов, в том числе литейных

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Кислота серная	2-4
Кислота щавелевая	27-33
Кислота сульфосалициловая	90-110

- 1) Применяется для получения защитных, твердых и электроизоляционных покрытий на алюминии и его сплавах, в том числе литейных.
- 2) Процесс ведут при перемешивании электролита.
- 3) Цвет окисной пленки зависит от состава сплава.
- 4) Допускается применять для сборочных единиц с негерметизированным сварным швом с последующим кипячением в дистиллированной воде, кроме крупногабаритных.
- 5) Для крупногабаритных деталей с размерами более 300x200 мм плотность тока снижают в 1,5-2 раза и увеличивают соответственно время анодного окисления.
- 6) Температура электролита в зависимости от марки сплава приведена в табл.1.17.

Таблица 1.17.

Температура электролита в зависимости от марки сплава

Марка сплава	Температура, °С
Чистый алюминий и сплав типа АМг2	18-28
Сплавы типа Д16, В95 и АЛ2	5-18
Сплавы типа АМг, Амц и АВ	17-23

- 7) Напряжение до 100 В.
- 8) Продолжительность обработки 20-120 мин.

9) Плотность тока в зависимости от марки сплава приведена в табл.1.18.

Таблица 1.18.

Плотность тока в зависимости от марки сплава

Марка сплава	Плотность тока, А/дм ²
Чистый алюминий, сплавы типа АМг2, АМг3, АМц	2,5-3,0
Сплавы типа Д16	1,0-1,5
Сплавы типа В95, АЛ2, Амг и Амг6	1,5-2,0

Эматалирование

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Кислота щавелевая	1-3
Кислота борная	8-10
Кислота лимонная	1-2
Хромовый ангидрид	6-8
Калий-титанил щавелевокислый	40-42

- 1) Применяется для алюминия, его деформируемых сплавов марок АМг, АМц, В95 и литейных сплавов марок АЛ22, АЛ29.
- 2) Температура раствора 40-50 °С.
- 3) Напряжение от 0 до 120 В поднимают в течение 10-15 мин.
- 4) Продолжительность обработки 30-40 мин.
- 5) Плотность тока до 3 А/дм².
- 6) Обработку проводить при перемешивании электролита воздухом.
- 7) Катоды - сталь марки 12Х18Н9Т. Допускается применять катоды из алюминия или сплава АМг.
- 8) В процессе работы значение рН электролита должно быть в пределах 1,0-2,0. Корректировку рН проводят щавелевой кислотой.
- 9) Допустимая концентрация примесей алюминия в электролите не более 30 г/л.
- 10) неполадки при эматалировании алюминия, их причины и способы устранения представлены в табл.1.19.

Неполадки при эматалировании алюминия

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Рыхлая мажущаяся пленка	Высокая температура электролита.	Поддерживать рабочий диапазон температур.
Коричневые пятна	1. Низкая кислотность электролита. 2. Низкая концентрация солей титана.	1. Добавить щавелевую кислоту. 2. Проанализировать электролит и добавить соль титана.
Прозрачная или полупрозрачная пленка	1. Низкая кислотность электролита. 2. Наличие примесей. 3. Недостаточная проработка электролита.	1. Добавить щавелевую кислоту. 2. Откорректировать раствор. 3. Проработать электролит.
Выявление рисунка металла	Дефект материала, применение отожженного алюминия.	Заменить материал.
Выявление полосчатости материала. На отдельных участках деталей пленка не образуется	Дефект материала, следы проката. 1. Недостаточно хорошая химическая подготовка. 2. Плохой контакт деталей с подвесками.	Исключить травление перед эматалированием, заменить материал. 1. Улучшить качество подготовки деталей. 2. Обеспечить надежный контакт деталей с подвесками.
Светлые пятна на отдельных участках	Образование газовых экранов при эматалировании.	Изменить конструкцию подвески и положение деталей в ванне.
Зеленоватый и неравномерный оттенок пленки	Включение в металл полировальной пасты.	Исключить применение паст, содержащих окись хрома.
Неравномерная окраска органическими красителями	1. Нарушение контакта детали с подвеской. 2. Плохо приготовлен раствор красителя.	1. Обеспечить надежный контакт детали с подвеской. 2. Приготовить новый раствор красителя, откорректировать pH.
Обесцвечивание окрашенной пленки при уплотнении	Кислая или щелочная реакция раствора для уплотнения.	Сменить раствор для уплотнения пленки.

1.3.11. Химическое оксидирование сталей

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Натр едкий	500-700
Натрий азотиокислый	50-100
Натрий азотистоокислый	150-250

1) Для сталей:

высокоуглеродистых и чугунов: $t = 135-145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10-30$ мин.

среднеуглеродистых : $t = 135-145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30-50$ мин.

низкоуглеродистых: $t = 145-155\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40-60$ мин.

низко- и среднелегированных: $t = 145-155\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60-90$ мин.

2) Общее количество азотнокислого и азотистоокислого натрия не менее 150 г/л. Допускается исключать азотнокислый натрий.

3) Допускается вводить 20-60 г/л **тринатрийфосфата**.

4) Толщина оксидной пленки составляет 1 мкм.

5) Оксидная пленка на углеродистой стали состоит из магнитного оксида Fe_3O_4 ; на среднелегированной стали - Fe_3O_4 и оксидов легирующих элементов.

6) Цвет оксидной пленки на деталях из углеродистых и низколегированных сталей черный с синеватым оттенком; цвет пленки, образующейся на деталях из высоколегированных сталей, от темно-серого до темно-коричневого с темно-вишневым оттенком. На чугуне и стали, легированной кремнием, цвет пленки от золотистого до темно-коричневого. При недостатке окислителя на пленке образуется зеленоватый налет.

7) Раствор при 125-155 $^{\circ}\text{C}$ вызывает коррозионное растрескивание высокопрочных сталей, коррозионное растрескивание также происходит при наличии на цементированных стальных деталях прижогов, образующихся, например, при механическом шлифовании.

8) О необходимости корректировок судят по изменению температуры кипения и внешнего вида оксидной пленки:

повышение температуры кипения - необходимо добавить воду;

понижение температуры кипения - необходимо добавить щелочь;

зеленоватый оттенок пленки - добавить окислитель;

красно-бурый налет на пленке - добавить окислитель или понизить температуру ванны.

9) Неполадки при химическом оксидировании сталей, их причины и способы устранения представлены в табл. 1.20.

Таблица 1.20.

Неполадки при химическом оксидировании сталей

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Отсутствие оксидной пленки	Большое содержание воды в растворе. Высокая концентрация компонентов.	Упарить раствор, повысить температуру его кипения. Разбавить раствор водой, понизив температуру кипения до 140 °С.
Появление белого налета на деталях при их хранении	Недостаточная промывка деталей после оксидирования.	Удалить белый налет промывкой деталей в воде с добавкой хромового ангидрида.
Светлый цвет пленки или неоднородность цвета	Малая продолжительность оксидирования. Низкая концентрация едкого натра.	Увеличить продолжительность оксидирования. Добавить в раствор едкий натр.
Появление красно-бурого налета на деталях после оксидирования	1. Большая концентрация едкого натра. 2. Большое содержание гидратов окиси железа.	1. Добавить воду, снизить температуру кипения, добавить окислитель. 2. Удалить из ванны осадок гидрата окиси железа.
Желто-зеленый налет на деталях	Высокая температура раствора. Недостаток окислителей.	Понизить температуру раствора и тщательно промывать детали. Добавить окислители.

1.3.12. Оксидирование меди и медных сплавов

Электрохимическое оксидирование

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Едкий натр 80-120

- 1) Температура раствора для обработки меди 80-90°С, для обработки латуни 60-70 °С.
- 2) Детали обрабатывают на аноде. Катоды стальные. Отношение анодной и катодной поверхностей 1:5.
- 3) Плотность тока (анодная) 0,5 А/дм².
- 4) Продолжительность обработки 20-30 мин.

5) Получающаяся черная бархатистая пленка окиси меди имеет толщину около 1 мкм.

6) Вновь составленный раствор рекомендуется проработать с медными анодами до приобретения им голубоватого оттенка.

Химическое оксидирование

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Едкий натр	40-60
Персульфат калия	13-17

1) Температура раствор 60-65 °С.

2) Продолжительность обработки 5-10 мин.

3) Окончание формирования пленки можно определить по выделению пузырьков кислорода на поверхности деталей.

4) Получающаяся блестящая черная пленка окиси меди имеет толщину около 1 мкм.

5) Применять для меди и сплавов с высоким ее содержанием.

1.3.13. Химическое оксидирование магниевых сплавов

1) Химическое оксидирование литых полуфабрикатов и готовых деталей, не имеющих размеров 6-8 квалитетов

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Калий двухромовокислый	40-55
Кислота азотная	65-85
Аммоний хлористый	0,75-1,25

1.1) Температура раствора 60-70 °С.

1.2) рН раствора 3,5.

1.3) Продолжительность обработки 1,5-2 мин.

1.4) Цвет получающейся пленки от соломенно-желтого до коричневого.

1.5) При изменении состава раствора на деталях образуется коричневая сползающая пленка.

2. Химическое оксидирование литейных и деформируемых сплавов, в том числе имеющих размеры 6-8 квалитетов

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Калий двуххромовокислый	70-100
Магний сернокислый	40-50
Аммоний сернокислый	40-50

2.1) Температура раствора 15-30 °С.

2.2) рН раствора 3,0-4,0.

2.3) Продолжительность обработки 10-35 мин в зависимости от марки сплава:

МЛ4, МЛ5, МЛ10, МА2, МА2-1, МА5	10-15 мин;
МЛ9, МЛ11, МА8, МА12, МА18, ВМЛ9	20-25 мин;
МЛ8, МЛ12, МА14, ВМЛ7, МЛ15, ВМЛ5, ВМЛ6	30-35 мин.

2.4) Цвет получающейся пленки от золотистого до черного.

1.3.14. Химическое оксидирование алюминия и его сплавов

1. Оксидирование окисное

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Натрий углекислый	40-60
Калий или натрий хромовокислый	10-20
Натр едкий	2-3

1.1) Температура раствора 80-100 °С.

1.2) Продолжительность обработки 3-10 мин.

2. Оксидирование окисно-фосфатное

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Ангидрид хромовый	5-10
Натрий фтористый	3-5
Кислота ортофосфорная	40-60

2.1) Температура раствора 15-30 °С.

2.2) Продолжительность обработки 5-20 мин.

2.3) Допускается заменять фтористый натрий фтористоводородной кислотой (40%-ной) в количестве 4-5 мл/л.

3. Оксидирование окисно-фторидное (электропроводное).

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Ангидрид хромовый	4-8
Калий железосинеродистый	0,5-1,0
Калий фтористый кислый	1,5-2,0

3.1) Температура раствора 15-30 °С.

3.2) Продолжительность обработки 1-5 мин.

3.3) Допускается заменять кислый фтористый калий эквивалентным количеством кислого фтористого аммония.

1.3.15. Фосфатирование сталей

1. Оксидное фосфатирование

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Цинк азотнокислый	10-20
Цинк монофосфат	8-12
Барий азотнокислый	30-40

1.1) Применяется для получения окисно-фосфатного покрытия на деталях из углеродистых, низко- и среднелегированных сталей, изготовленных с допусками 5, 6 и 7 квалитетов, пружин, а также деталей с цинковыми и кадмиевыми покрытиями.

1.2) Температура раствора 75-85 °С.

1.3) Продолжительность обработки 3-10 мин.

1.4) Кислотность свободная 0,1-2,0 "точек".

1.5) При повышенных температурах образуются гладкие блестящие фосфатные пленки от темно-серого до черного цвета. На сталях с мартенситной структурой образуются блестящие черные пленки.

1.6) Толщина пленки 6 мкм (в течение 10 мин).

1.7) Пленка состоит в основном из малорастворимого двухзамещенного фосфата бария.

1.8) Фосфатная пленка обладает высокими защитными свойствами: при неполном погружении в водопроводную воду коррозия стали появляется через 9-12 сут. Пленка имеет высокую термостойкость.

2. "Холодное" фосфатирование

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Препарат Мажеф	20-22
Цинк азотнокислый	80-100
Натрий фтористый	2-4

- 2.1) Применяется для получения фосфатного покрытия на крупногабаритных деталях из углеродистых и низколегированных сталей.
- 2.2) Температура раствора 15-30 °С.
- 2.3) Продолжительность обработки 30-40 мин. Окончание процесса можно установить по прекращению выделения водорода.
- 2.4) Кислотность ("точки") свободная 1-2, общая 60-78.
- 2.5) Для деталей с точными размерами исключают фтористый натрий и обработку проводят при температуре 60-80 °С в течение 10-20 мин, кислотность раствора общая 28-60 "точек", свободная 1,5-3,5 "точек".
- 2.6) Толщина покрытия 3-6 мкм.
- 2.7) Для достижения одновременного обезжиривающего эффекта допускается введение поверхностно-активных веществ.
- 2.8) Образующийся при работе ванны осадок периодически удаляют, оставляя только небольшое его количество.
- 2.9) На эксплуатацию ванны вредно сказывается наличие в растворе примесей алюминия, мышьяка, свинца, сульфитов и хлоридов. Предельно допустимое содержание примесей составляет: ионов SO_3 - 0,3%, Cl - следы, Pb - 0,01%, As - 0,002%, Al - 0,02%. Выведение указанных примесей из раствора весьма затруднено, и поэтому целесообразно его сменить.
- 2.10) В процессе обработки детали следует периодически встряхивать, чтобы избежать неравномерного фосфатирования различных участков. Недоброкачественные фосфатные покрытия снимают обработкой деталей в 10 %-ном растворе соляной кислоты или 20 %-ном растворе едкого натра при температуре 40-45 °С в течение 4-5 мин.
- 2.11) неполадки, их причины и способы устранения представлены в табл.1.21.
- 2.12) Для фосфатирования углеродистых, низко- и среднелегированных сталей перед холодной деформацией применяются растворы, содержащие:

концентрат фосфатирующий КФЭ-1 35-45 г/л

при температуре 90-95 °С, продолжительность обработки 8-10 мин, кислотность общая 48-50 "точек", отношение общей кислотности к свободной 4-5; или

концентрат фосфатирующий КФЭ-3 35-45 г/л

при температуре 55-65 °С, продолжительность обработки 12-15 мин, кислотность общая 19-21 "точек", отношение общей кислотности к свободной 8-10;

для предотвращения задигов в процессе приработки применяется

концентрат фосфатирующий КПФ-1 100-110 г/л

при температуре 90-98 °С, продолжительность обработки 5-10 мин, кислотность общая 47-50 "точек", отношение общей кислотности к свободной 7-8.

Таблица 1.21.

Неполадки при холодном фосфатировании

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Тонкая светло-серая просвечивающая фосфатная пленка	Недостаточная продолжительность фосфатирования	Увеличить продолжительность фосфатирования до прекращения газовыделения.
Крупнокристаллическое строение пленки; пониженная коррозионная стойкость	Травление деталей перед фосфатированием без последующей нейтрализации.	Заменить травление абразивной обработкой; промыть травленные детали в содовом растворе.
Неравномерная пятнистая пленка	1. Плохая подготовка перед фосфатированием. 2. Детали из высоколегированной стали.	1. Улучшить очистку поверхности деталей. 2. Применить специальный раствор.
Светло-серый порошкообразный налет на пленке	Взмучивание осадка при фосфатировании.	Удалить осадок; понизить температуру раствора до 96-98 °С; дать раствору отстояться.
Пониженная стойкость фосфатной пленки против коррозии	1. Низкая концентрация Мажефа и других компонентов. 2. Низкая температура раствора. 3. Неправильное соотношение между общей и свободной кислотностью.	1. Повысить концентрацию Мажефа и других компонентов. 2. Повысить температуру раствора до 97-99 °С. 3. Откорректировать раствор добавками углекислого марганца или ортофосфорной кислоты.

1.3.16. Электрохимическое полирование сталей

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Ортофосфорная кислота	500-1100
Серная кислота	250-550
Хромовый ангидрид	30-80

1) Применяется для полирования углеродистых, низко- и среднелегированных, коррозионно-стойких сталей, алюминия и его сплавов.

2) Температура раствора 60-80 °С.

3) Анодная плотность тока 30-60 А/дм², объемная - 1-3 А/л.

4) Продолжительность обработки 1,0-10,0 мин.

5) Плотность тока и продолжительность обработки выбирают опытным путем в зависимости от формы и размеров деталей, шероховатости поверхности и требований к внешнему виду.

6) Для обработки углеродистых и низколегированных сталей выбирают раствор с содержанием фосфорной кислоты в верхнем диапазоне, серной кислоты в нижнем диапазоне концентраций.

7) Для обработки коррозионно-стойких аустенитных сталей присутствие в электролите хромового ангидрида не является обязательным.

8) Загрузку и выгрузку деталей производят при отключенном токе.

9) Катоды из стали марки 12Х18Н9Т или свинца. Оптимальное отношение площади анода к площади катода 1:3.

10) Плотность раствора 1,65-1,72 г/см³.

11) Детали с допусками 6, 7, 8, 9 и 10 квалитетов обрабатывают в более концентрированном растворе (г/л) плотность раствора 1,72-1,74 г/см³:

Ортофосфорная кислота	1460-1480
Хромовый ангидрид	160-185

при плотности тока 20-150 А/дм², температура раствора 60-80 °С, продолжительность обработки 0,5-15,0 мин, допускается применять катоды из алюминия.

12) Предельно допустимое содержание окиси железа (Fe₂O₃) 7,0-7,5%, окиси алюминия (Al₂O₃) 3,0-3,5%, трехвалентного хрома в пересчете на Cr₂O₃ 1,5%.

При полировании высоколегированных сталей в электролите без хромового ангидрида допускается работа при больших

концентрациях соединений железа и алюминия, если не ухудшается качество полированной поверхности.

13) Добавление воды при корректировке производят в конце смены, чтобы электролит в течение 8-10 часов не находился в эксплуатации.

При непрерывной эксплуатации после добавления воды рекомендуется нагревание электролита при 80-120 °С в течение 1,5-2,0 часов.

14) Срок службы (до очередной корректировки) электролита с хромовым ангидридом 160-180 А·ч/л.

15) Характерные дефекты и способы их устранения представлены в табл. 1.22.

Таблица 1.22.

Неполадки при электрохимическом полировании сталей

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
В электролите, проработавшем менее 10 А·ч/л		
Точечное травление металла	Наличие в электролите взвеси мелких частиц хромового ангидрида.	Прогреть электролит при 90-100 °С до полного растворения хромового ангидрида.
Появление матовости после протирки поверхности детали	1. Электролит после приготовления не прогрет и не проработан. 2. Низкая температура раствора.	1. Прогреть электролит в течение 1,0-1,5 ч при 110-120 °С или проработать током 5-10 А·ч/л. 2. Нагреть раствор до 70-80 °С.
Коричневая опалесцирующая пленка на металле	Плотность раствора выше 1,77 г/см ³ .	Разбавить раствор водой до рабочей плотности и прогреть при 90-100 °С в течение 1,0-1,5 ч.
Отсутствие блеска поверхности металла, беловатые пятна на желтом фоне	Высокое содержание в растворе трехвалентного хрома (выше 1,5%).	Провести анодное окисление трехвалентного хрома
Отсутствие блеска поверхности металла, желтоватые пятна	Низкая плотность раствора (ниже 1,7 г/см ³).	Прогреть электролит до достижения рабочей плотности раствора.

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
В электролите, проработавшем более 10 А·ч/л		
Белые полосы на деталях	Высокая плотность раствора (выше 1,8 г/см ³).	Разбавить электролит водой до рабочей плотности и прогреть при 90-100 °С в течение 1 ч.
Отсутствие блеска светло-желтые пятна	Низкая плотность раствора.	Выпарить раствор до плотности 1,74 г/см ³ .
Отсутствие блеска темно-коричневые пятна	1. Большая концентрация хрома (III) (выше 2-3% Cr ₂ O ₃). 2. Высокая температура раствора. 3. Высокая анодная плотность тока. 4. Плохой контакт детали с подвеской.	1. Окислить Cr ₂ O ₃ электролизом. 2. Понизить температуру до рабочей. 3. Понизить анодную плотность тока до 35 А/дм ² . 4. Улучшить контакт детали с подвеской.
Отсутствие блеска вблизи контакта с подвеской, коричневые пятна, остальная поверхность блестящая.	Плохой контакт детали с подвеской.	Увеличить площадь контакта детали с подвеской, зачистить подвеску.
Серебристо-белые пятна на вогнутых участках детали и вблизи контакта с подвеской.	Экранирование вогнутых участков краями детали или подвеской.	Изменить положение детали в ванне, сблизить электроды, повесить анодную плотность тока.
Волнистость у краев и отверстий деталей.	1. Высокая температура раствора. 2. Длительное время обработки. 3. Высокая плотность тока.	1. Понизить температуру до нормы. 2. Сократить продолжительность обработки. 3. Понизить плотность тока до 25-35 А/дм ² .
Коричневые пятна, появляющиеся после извлечения детали.	Малая продолжительность электрополирования.	Увеличить продолжительность электрополирования.
Синевато-коричневый оттенок поверхности деталей, появляющийся после обработки в растворе щелочи.	1. Высокая концентрация NaOH (>10%). 2. Длительное пребывание детали в растворе щелочи.	1. Уменьшить концентрацию NaOH до 10%. 2. Уменьшить время пребывания в растворе щелочи до 10 мин.
Полосчатость, чередование крупной и мелкозернистой структуры металла.	Влияние прокатки и последующего отжига.	Уменьшить время электрополирования до 5 мин.

1.3.17. Электрохимическое полирование меди и её сплавов

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Ортофосфорная кислота	1000-1200
Хромовый ангидрид	100-150

- 1) Температура раствора 18-30 °С.
- 2) Анодная плотность тока 15-50 А/дм².
- 3) Продолжительность обработки 3-5 мин для улучшения декоративного вида, 5-10 мин для снижения шероховатости поверхности.
- 4) Не допускает перегрев электролита.
- 5) Недостатки: большой съём металла; малая интенсивность сглаживания микрошероховатостей; необходимость периодического окисления накапливающихся ионов трехвалентного хрома; усложнение работ по обезвреживанию сточных вод.
- 6) Для устранения вышеуказанных недостатков рекомендуется заменить хромовый ангидрид на: 80-100 мл/л н-бутилового спирта, или 40-50 мл/л моноэтаноламина, или 3-6 г/л тиомочевины. В случае появления точечного травления металла (питтинга) в раствор добавить 2-5 мл/л бутилового спирта.
- 7) Характерные дефекты и способы их устранения представлены в табл.1.23.
- 8) Материал катодов - свинец.
- 9) Объемная плотность тока должна быть 1-3 А/л.
- 10) Электролит, содержащий повышенное (выше 10 об.%) количество органических компонентов (н-бутилового спирта, моноэтаноламина) рекомендуется применять для электрохимического полирования алюминия и его сплавов при температуре 60-65 °С.

Характерные дефекты и способы их устранения при электрохимическом полировании меди и её сплавов

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Матовость поверхности деталей	1. Большая концентрация хрома (III) (выше 1,5%) в растворе, содержанием хромовый ангидрид. 2. Низкая концентрация органического компонента.	1. Провести анодное окисление трехвалентного хрома. 2. Добавить органический компонент.
Неравномерность блеска по поверхности детали, местный пригар	1. Плохой контакт детали с подвеской. 2. Экранирование одних деталей другими.	1. Обеспечить плотный контакт детали с подвеской. 2. Изменить положение деталей в ванне.
Точечное травление на плоских участках детали	1. Низкая плотность тока. 2. Большое содержание в ванне воды (плотность ниже 1,6 г/см ³). 3. Малый срок работы электролита.	1. Повысить анодную плотность тока до 35-50 А/дм ² . 2. Откорректировать раствор или прогреть его при температуре 100 °С до достижения плотности 1,6 г/см ³ . 3. Проработать раствор с медными анодами током 2-3 А·ч/л.
Точечное травление на различных участках детали	1. Низкая плотность тока. 2. Большое содержание в ванне воды (плотность ниже 1,6 г/см ³). 3. Низкая концентрация органического компонента.	1. Повысить анодную плотность тока до 35-50 А/дм ² . 2. Откорректировать раствор или прогреть его при температуре 100 °С до достижения плотности 1,6 г/см ³ . 3. Добавить органический компонент или 2-5 мл/л бутилового спирта.

1.3.18. Осветление и хромирование цинковых и кадмиевых покрытий

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Ангидрид хромовый	80-110
Серная кислота	3-4
Азотная кислота	10-30

- 1) Температура раствора 18-25 °С.
- 2) Продолжительность обработки 3-5 мин.
- 3) Дополнительные указания:
 - а) Раствор применяется для одновременного осветления и хроматирования кадмиевых покрытий.
 - б) Температуру сушки и воды горячей промывки перед сушкой поддерживать в пределах 50-60 °С. При более высокой температуре ухудшается качество пленки и может произойти ее разрушение.
 - в) Покрытие содержит соединения шестивалентного хрома и окрашено в золотисто-желтый цвет.
- 4) Рекомендации по поддержанию работоспособности раствора:
 - а) Применение в составе раствора азотной кислоты целесообразно для покрытий, наносимых из аммиакатнохлоридных электролитов. Для хроматирования покрытий, наносимых из других электролитов, в т.ч. из цианистого, наличие азотной кислоты приводит к неоправданно большому стравливанию - до 1-2 мкм вместо обычного 0,2-0,3 мкм, а значит и к более частой замене и сливу раствора.
 - б) Оптимальное соотношение $[Cr^{+6}]:[SO_4^{-2}]$ от 5:1 до 10:1. В рабочих условиях трудно сохранять это соотношение, поэтому необходимо поддерживать величину рН около 1,5, при которой некоторое изменение указанного соотношения мало влияет на качество хроматной пленки.
 - в) Основные неполадки при хроматировании цинковых и кадмиевых покрытий происходят в результате разбавления раствора, так как в раствор вносятся мокрые детали после промывки, а при их извлечении часть раствора уносится в промывные воды. В результате разбавления раствора пленка получается пятнистой. Пятнистость пленки может иметь место также в результате очень слабого перемешивания раствора.
 - г) При недостатке в растворе кислоты (завышенное значение рН) пленка не образуется совсем. Повышенное содержание серной кислоты приводит к образованию рыхлых плохосцепленных пленок. Поэтому работоспособность раствора поддерживается корректировкой раствора по основным компонентам и по величине рН на основании данных химического анализа.
- 5) Для уменьшения расхода химикатов, снижения экологического вреда от стоков рекомендуется раствор для одновременного

осветления и хроматирования цинковых и кадмиевых покрытий следующего состава (г/л):

Хромовый ангидрид	4-10
(либо натрий двуххромовокислый)	25-35 г/л)
Азотная кислота	3-7
Натрий сернокислый	10-15

Температура раствора 15-30 °С. Время обработки 0,5-1,0 мин. Пленки, полученные в этом растворе, отличаются повышенной механической прочностью и выдерживают большие температуры, чем пленки, полученные в обычных растворах для хроматной пассивации. Поэтому в этом растворе можно обрабатывать детали насыпью (в барабанах и колоколах), а также сушить при 80-100 °С, при этом качество пленки не снижается.

1.3.19. Пассивирование меди и её сплавов

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Хромовый ангидрид	80-90
Серная кислота	8-15
Натрий хлористый	2-5

- 1) Температура раствора 18-20 °С.
- 2) Раствор применяется для одновременного осветления и пассивирования поверхности, причем она приобретает небольшой блеск.
- 3) Продолжительность обработки 10-60 секунд.
- 4) Защитные антикоррозионные свойства пассивной пленки можно увеличить введением в раствор сахарина 0,5-1,0 г/л.
- 5) Корректируют раствор добавлением основных компонентов по данным химического анализа.
- 6) Срок службы раствора определяют опытным путем по ухудшению качества пленки, неустраняемого корректировкой раствора.

1.3.20. Анодное окисление алюминия и его сплавов в хромовой кислоте

Базовый состав раствора и режимы обработки (г/л):

Хромовый ангидрид 50-55

- 1) Температура раствора 15-30 °С.
- 2) Анодная плотность тока 0,3-2,7 А/дм².
- 3) Продолжительность обработки 60 мин.
- 4) Хромовокислый раствор менее агрессивен по отношению к алюминию и оксидной пленке, чем серноокислый. Поэтому данный электролит применяют для получения анодных окисных покрытий на литейных алюминиевых (особенно алюминиево-кремниевых) сплавах, сварных и клепаных сборках, кроме крупногабаритных с толщиной материала менее 5 мм, подвергающихся в процессе эксплуатации усталостным и повторно-статистическим нагрузкам; и на деталях с допусками 5, 6 и 7 квалитетов.
- 5) Хромовокислый раствор преимущества перед серноокислым при обработке деталей с наличием на поверхности мелких пороков литья, раковин.
- 6) Покрытие характеризуется меньшей твердостью и износостойкостью, чем из серноокислого электролита, в тоже время сравнительно эластично и малопористо. Толщина пленки 4-8 мкм.
- 7) Пленка плохо поддается адсорбционному окрашиванию органическими красителями и наполнению хроматами.
- 8) Напряжение от 0 до 40 В повышают постепенно в течение 5-10 мин.
- 9) Наибольшая толщина пленки достигается при температуре 40 °С.
- 10) Катоды - сталь марки 12Х18Н9Т, свинец. Допускается применять катоды из алюминия марок А00 или А97.
- 11) Для уменьшения скорости нежелательного побочного процесса восстановления ионов шестивалентного хрома отношение поверхности катодов к поверхности обрабатываемых изделий не должно превышать 5:1.
- 12) Вредные примеси при анодировании в хромовой кислоте.

Допустимое содержание примесей - не более 0,5 г/л сульфатов и 0,2 г/л хлора. Присутствие в электролите ионов хлора приводит к травлению металла. Сульфат-ионы заметно влияют на внешний вид

оксидного покрытия: при содержании их менее 0,01 % (в пересчете на H_2SO_4) формируются беловатые, непрозрачные пленки; 0,01-0,03 % - полупрозрачные пленки; более 0,03 % - прозрачные. При большом содержании сульфат-ионов процесс оксидирования замедляется, так как возрастает скорость растворения формирующегося оксида. Примесь сульфатов может быть удалена из раствора введением в него гидроокиси или карбоната бария. Для выведения в осадок 1 г/л сульфата необходимо ввести 5 г/л гидроксида бария.

Содержание алюминия допускается до 10 г/л, железа и меди - до 2 г/л.

13) Неполадки при оксидировании алюминия и его сплавов в хромовокислом электролите представлены в табл.1.24.

14) Рекомендации по восстановлению работоспособности хромовокислого электролита оксидирования:

а) Электролит следует корректировать добавлением концентрированного раствора хромового ангидрида по данным химического анализа или косвенно, определяя величину рН: для концентрации хромового ангидрида 30 г/л рН должна быть 0,7-0,9; для концентрации хромового ангидрида 100 г/л рН 0,1-0,3.

Корректировка электролита добавлением хромового ангидрида приводит к увеличению его концентрации в растворе. Допустимое содержание CrO_3 составляет 100-150 г/л. По достижении указанной концентрации электролит разбавляют водой.

б) Накапливающиеся в растворе ионы трехвалентного хрома могут быть переведены в шестивалентные анодным окислением с использованием свинцового анода и стального катода. Анодная плотность тока при этом должна быть 0,2-0,3 А/дм², катодная плотность тока 8-10 А/дм².

в) Примесь сульфатов может быть удалена из раствора введением в него гидроокиси или карбоната бария. Для осаждения 1 г/л сульфата необходимо ввести 5 г/л гидроксида бария.

Неполадки при оксидировании алюминия и его сплавов в хромовокислом электролите

Характеристика	Причины неполадок	Способы устранения неполадок
Малая толщина пленки с радужной окраской	1. Высокая величина рН. 2. Температура электролита не соответствует оптимальным значениям.	1. Откорректировать величину рН. 2. Установить требуемое значение температуры.
Растравливание металла, желтые или темные пятна	1. Низкая концентрация хромового ангидрида в растворе. 2. Особенности структуры металла, дефекты прокатки. 3. Остатки флюса после сварки.	1. Откорректировать электролит. 2. Не допускать к оксидированию детали, имеющие на поверхности включения других металлов. 3. Удалить остатки флюса, произвести дополнительную очистку.
Прижог металла, или его растравливание	1. Плохой контакт подвески с оксидируемым изделием и анодной штангой. 2. Короткое замыкание между изделием и катодом. 3. Соприкосновение изделий друг с другом.	1. Обеспечить плотный контакт приспособления с изделием и анодной штангой. 2. Устранить замыкание. 3. Увеличить расстояние между изделиями.
Рыхлая оксидная пленка, серая	Перегрев электролита.	Охлаждением и перемешиванием снизить температуру электролита до рабочей.
Неравномерное пятнистое покрытие	Высокое содержание серной кислоты и хлора. Накопление в электролите солей алюминия, железа и меди.	Откорректировать электролит.

РАЗДЕЛ 2. РАЦИОНАЛЬНОЕ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ НА ПРОМЫВОЧНЫХ ОПЕРАЦИЯХ

Введение

В гальваническом производстве вода используется на хозяйственно-бытовые, противопожарные и технологические нужды.

Расходы воды на хозяйственно-питьевые нужды, пользование душами и уборку помещений определяется в соответствии с требованиями СНиП 11-30-75 и СНиП 11-90-81. Расход воды на наружное и внутреннее пожаротушение должен соответствовать требованиям СНиП 2.04.02-84.

Технологические нужды включают в себя: приготовление технологических растворов, промывка деталей, охлаждение оборудования (выпрямители) и растворов (ванны), прочие нужды (промывка фильтров, вентилей, мойка оборудования).

Расход воды на приготовление технологических растворов определяется объемом ванн и составом растворов.

Расход воды на охлаждение выпрямителей определяется их типом и мощностью и указывается в технической документации (паспорте).

До 90-95% воды в гальваническом производстве используется на промывочные операции, причем удельный расход воды зависит от применяемого оборудования и колеблется в широком диапазоне от 0,2 до 2,3 м³ на 1 м² обрабатываемой поверхности.

2.1. Требования к качеству воды

Вода, используемая для промывки изделий, деталей и приготовления электролитов и растворов в гальваническом производстве, должна быть безопасной в эпидемиологическом отношении и химически инертной к покрытию.

Физико-химические показатели воды, используемой в гальваническом производстве, должны удовлетворять требованиям ГОСТ 9.314-90, представленным в табл. 2.1 для трех категорий воды в зависимости от её чистоты.

Показатели качества воды, ингредиенты, мг/л	Допустимые значения показателей качества и ингредиентов по категориям:		
	1 кат.	2 кат.	3 кат.
Сухой остаток, мг/л, до	1000	400	5,0
Мутность, мг/л, до	2,0	1,5	-
Жесткость, мг-экв/л, до	7,0	6,0	0,35
pH	6,0-9,0	6,5-8,5	5,4-6,6
Удельная электрическая проводимость, См/м, (20 °С) до	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Сульфаты, мг/л, до	500	50	0,5
Хлориды, мг/л, до	350	35	0,02
Нитраты, мг/л, до	45	15	0,2
Фосфаты, мг/л, до	30	3,5	1,0
Аммиак, мг/л, до	10	5,0	0,02
Нефтепродукты, мг/л, до	0,5	0,3	-
ХПК, мг/л, до	150	50	-
Остаточный хлор, мг/л, до	1,7	1,7	-
ПАВ (суммарно), мг/л, до	5,0	1,0	-
Ионы тяжелых металлов, мг/л:			
суммарно, до	15	5,0	0,4
железо, до	0,3	0,1	0,05
медь, до	1,0	0,3	0,02
цинк, до	5,0	1,5	0,2
никель, до	5,0	1,0	-
хром (III), до	5,0	0,5	-

Область применения воды, относящейся к различным категориям, приведена в табл.2.2.

Использованная для промывки вода может быть повторно применена для других операций при условии выполнения для этих операций требований по качеству воды (см. табл.2.1).

2.2. Характеристика систем промывки

Гальваническое производство тесно связано с потреблением воды в качестве технологического сырья. Основным потребителем воды, как было отмечено выше, являются промывочные операции.

Основное назначение промывки - снижение концентрации раствора на поверхности обрабатываемых деталей, выносимого из технологических ванн.

Системы промывки могут выполнять две функции - промывки и улавливания. При этом улавливание предполагает возврат уловленного раствора в технологическую ванну.

Таблица 2.2

Категория воды	Область применения
1	Промывка деталей после операций подготовки поверхности к покрытию, кроме операций, где используется вода категорий 2 и 3.
2	Приготовление электролитов и промывка во всех случаях, кроме перечисленных для воды 3-й категории.
3	<p>Приготовление электролитов (ГОСТ 9.305):</p> <ul style="list-style-type: none"> -оловянирования (карта 32), -меднения (карта 34, составы 4,7-10), -никелирования (карта 35, составы 2,6,7,13-19), -хромирования (карта 36, составы 2,9,10), -сплав олово-никель (карта 50), -сплав олово-висмут (карта 51), -сплав олово-свинец (карта 52), -сплав медь-олово (карта 53), -сплав медь-свинец-олово (карта 60), -покрытия драгоценными металлами (карты 38-41, 56-57), -анодного окисления алюминия и его сплавов (карта 73, составы 1-3,8), -покрытия химическим способом (карта 42, составы 1-5, 7-10), -осветления и пассивирования (карта 80, составы 7,8), -наполнения и пропитки покрытий (карта 82, составы 1-4). <p>Промывка перед операциями, где используются вышеприведенные электролиты.</p>

Основными способами промывки изделий являются погружной и струйный. Струйные промывки более экономичны по сравнению с промывкой погружным способом, так как при струйной промывке на поверхности деталей происходит не только процесс разбавления выносимого раствора, но и процесс удаления и замещения пленки раствора чистой водой за счет гидродинамического воздействия струи воды. Однако воздействие струи имеет явно выраженную направленность, поэтому струйная

промывка применима только для промывки деталей простой конфигурации (листы, проволока) и с обязательной предварительной экспериментальной проверкой достигаемой полноты промывки. Струйная промывка может быть применена в качестве дополнительной промывки изделий, имеющих глухие или глубокие отверстия (трубки, втулки, калибры, пружины и т.п.). При этом детали сначала погружают в ванны промывки с проточной водой, а затем, при извлечении из ванны, промываются направленными струями воды. 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, поэтому в дальнейшем струйная промывка не рассматривается.

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

На рис. 2.1 представлены варианты организации слива промывной воды из ванн промывки, причем вариант "б" характеризуется более равномерным распределением загрязнений в промывной проточной ванне, а вариант "в" прост в изготовлении и наиболее удобен при ручном обслуживании ванн и сильной неравномерности загрузки ванны, когда необходимы частые смены промывной воды или имеется возможность организовать периодически непроточный режим промывки.

Ванну улавливания следует устанавливать в тех случаях, когда улавливаемые компоненты являются ценными веществами, подлежащими возврату в производство, или имеет место сильное испарение и достаточно высока концентрация компонентов в технологической ванне.

Промывка в непроточных ваннах 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. Наличие нескольких ванн, работающих в таком периодически непроточном режиме промывки, позволяет увеличить время от заполнения промывочной ванны до слива из нее промывной воды до нескольких суток и даже

недель. Преимущества периодически непроточного режима промывки рассмотрены в главе 2.7.3.

При промывке в проточной воде применяют три основные схемы (рис. 2.2): одноступенчатая промывка в одной ванне ("а"); многоступенчатая прямоточная промывка в нескольких последовательно устанавливаемых ваннах (ступенях) промывки, оборудованных самостоятельной системой подачи и слива воды ("б"); многоступенчатая (многоступенчатая) противоточная промывка ("в" и "г"), при которой направление потока воды противоположно направлению движения деталей.

Многоступенчатая противоточная промывка, при прочих равных условиях, обеспечивает меньший расход воды, но большие концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистку.

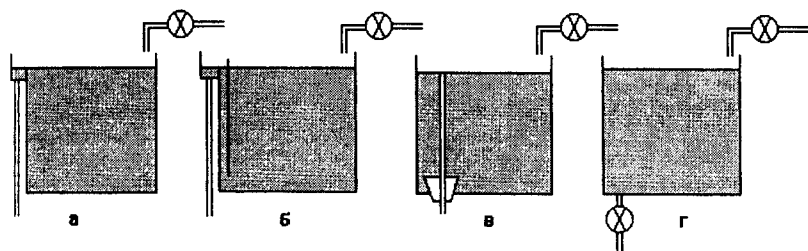


Рис. 2.1. Варианты организации слива промывной воды из ванн промывки

Однако, широкое внедрение многоступенчатой противоточной промывки сдерживается по следующим причинам:

1. Недостаток производственных площадей в действующих цехах.
2. Отсутствие серийно и централизованно изготавливаемых линий с многоступенчатыми промывными ваннами (более двух ступеней).

3. Существование ошибочного мнения, что установка дополнительных промывочных ванн при проектировании новых цехов гальванопокрытий экономически невыгодна. Ошибочность этого мнения доказывают результаты расчета эффективности применения многоступенчатой противоточной промывки в цехе гальванопокрытий производительностью 150-180 тыс. м² (по данным ГСПИ "Гипроверф"), которые представлены в табл. 2.3.

Как видно из этой таблицы, увеличение площади, занимаемой гальваническими линиями и цехом в целом,

перекрывается сокращением площади, требуемой под станцию очистки сточных вод, так как для очистки меньшего объема сточных вод требуется оборудование с меньшими габаритами.

Выбор рациональной схемы водоснабжения и очистки сточных вод цеха гальванопокрытий определяется составом и концентрацией загрязнений в сточных водах, качеством воды, используемой для промывочных операций, требуемой степенью очистки сточных вод и затратами на очистку.

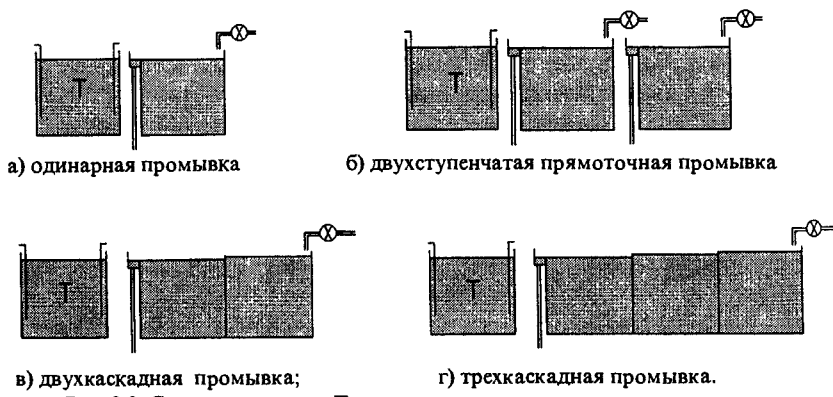


Рис. 2.2. Схемы промывок: Т- технологическая ванна

Таблица 2.3

Эффективность применения многоступенчатой противоточной промывки для цеха гальванопокрытий (150-180 тыс.м²/год)

Показатели	Количество ступеней промывки			
	одна	две	три	четыре
Занимаемая площадь, м ²	16600	8100	8200	8450
в т.ч.: гальванический	900	1300	1600	1800
цеха покрытий	7000	7500	7800	8100
станции очистки	9600	600	400	350
Объем стоков, м ³ /сутки	4700	120	50	20
Сметная стоимость тыс.руб*/год,	8818	4610	4680	4830
в т.ч.: цеха	4018	4305	4476	4650
станции очистки	4800	305	204	180
Эксплуатационные расходы, тыс.руб*/год	1010	55	23	10
Приведенные затраты, тыс.руб*/год	2333	746	725	736

(* в ценах 1990 г.)

2.3. Требования к качеству промывки

На поверхности деталей и приспособлений, вынутых из технологических ванн, остается слой раствора того же состава, что и в технологической ванне. Особенно много раствора остается на рельефных деталях, в отверстиях и т.п. При промывке вынесенный раствор и растворенные в нем вещества полностью с поверхности не удаляются, а лишь снижается их концентрация путем разбавления промывной водой. Оставшиеся после промывки вещества переносятся деталями и приспособлениями в последующие технологические ванны, что негативно сказывается из-за изменения ионного состава растворов на их работе, а порой приводит к полной потери работоспособности последующих технологических ванн. Кроме того, после заключительной промывки и сушки оставшиеся на поверхности деталей вещества приводят в процессе эксплуатации деталей к ускоренной коррозии покрытия и преждевременному выходу из строя изделия.

Поэтому основным критерием качества промывки являются величины предельно допустимых концентраций веществ в промывной воде последней (по ходу движения деталей) ступени промывки, а значит и на поверхности детали, которые представлены в табл. 2.4 и соответствуют ГОСТ 9.314-90.

Таблица 2.4

Критерии качества промывки

Наименование операции или тип электролита, используемого в этой операции, после которой производится промывка	Отмываемое вещество	Наименование операции или тип электролита, используемого в этой операции, перед которой производится промывка	Предельно допустимая концентрация отмываемого вещества в последней ступени промывки, C_n , г/л
1	2	3	4
Анодное окисление	H_2SO_4	Наполнение, сушка	0,010
Активирование (декапирование)	в пересчете на H_2SO_4	Кислые электролиты Щелочные электролиты Цианистые электролиты	0,100 0,050 0,010
Цианистые: кадмирование, цинкование и меднение	CN^-	Заключительные операции, сушка	0,010

1	2	3	4
Кадмирование кислое	Cd^{2+}	Заключительные операции, сушка	0,015
Меднение кислое	Cu^{2+} , Cu^+	Никелирование Другие операции, сушка.	0,002 0,010
Наполнение хромпиком	Cr^{6+}	Сушка	0,010
Наполнение красителем	краситель	Сушка	0,005
Никелирование	Ni^{2+}	Меднение Хромирование Сушка	0,020 0,010 0,010
Обезжиривание	$NaOH$	Щелочной электролит Кислый или цианистый электролит Анодирование алюминия Сушка	0,800 0,100 0,050 0,100
Химическое окисление	$NaOH$	Промывка в мыльной воде, сушка	0,200 0,200
Оловянирование	Sn^{2+} , Sn^{4+}	Заклучительные операции, сушка	0,010
Осветление кадми- евого и цинкового покрытий	HNO_3	Заклучительные операции, сушка	0,200
Пассивирование меди и медных сплавов	Cr^{6+}	Заклучительные операции, сушка	0,010
Химическое и элек- трохимическое полирование	Cr^{6+}	Заклучительные операции, активирование	0,010
Травление: алюминия цветных металлов черных металлов	$NaOH$ HNO_3 H_2SO_4, HCl	Последующие операции, сушка	0,100 0,150 0,050
Фосфатирование	"Мажеф"	Заклучительные операции, сушка, промасливание	0,020
Хромирование	Cr^{6+}	Промывка в растворе соды, сушка	0,010
Цинкование кислое	Zn^{2+}	Осветление	0,010
Железнение	Fe^{2+}	Сушка	0,150
Серебрение, золо- чение, платиниро- вание, родирование	в пересчете на металл	Сушка	0,001

2.4. Расчет расхода воды на промывку

Одним из главных факторов, определяющих расход воды, является удельный вынос раствора (q) из ванны с поверхностью деталей, который зависит от сложности профиля детали, состояния поверхности и времени стекания раствора. При расчетах принимают максимальные значения величины удельного выноса, представленные в табл.2.5.

Кроме того, расход воды на промывку зависит от качества промывки, которое определяется кратностью разбавления вынесенных с поверхностью деталей компонентов растворов $K=C_0/C_n$, где C_0 - концентрация отмываемого компонента в технологической ванне, C_n - предельно (максимально) допустимая концентрация отмываемого компонента в последней (по ходу движения деталей) ступени промывки (см. табл.2.4).

Таблица 2.5

Вид обработки	Время стекания не менее, с	Норма удельного выноса, л/м ²	
		кислые растворы	щелочные и хром-содержащие растворы
На подвесках	6	0,2	0,3
В колоколах	15	0,4	0,6
В барабанах	15	0,4	0,6
В корзинах и сетках	15	0,5	0,75

В общем виде расход воды на промывку определяется по формуле:

$$Q = n \cdot q \cdot F \cdot \sqrt[n]{\alpha \cdot K}, \text{ л/ч} \quad (2.1)$$

где: Q - расход воды на промывку, л/ч;

n - количество одинарных ванн промывки, проточных ступеней промывки или ванн (в том числе каскадных) с автономной подачей воды;

q - удельный вынос (унос) раствора, л/м²;

F - площадь обрабатываемой поверхности в единицу времени (производительность линии или технологической ванны), м²/ч;

α - коэффициент, учитывающий наличие ванн улавливания: 0,4 при одной ванне, 0,15 при двух ваннах и 0,06 при трех ваннах улавливания;

K - кратность разбавления;

N - количество ступеней промывки.

Для конкретных, наиболее часто встречающихся схем промывки вышеуказанная формула приобретает более простой вид, представленный в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Схема промывки	Формула для расчета расхода воды, Q
Т У	$Q = V_{\text{в}} : T_{\text{сб}}$ (2.2)
Т У У	$Q = \Sigma V_{\text{в}} : T_{\text{сб}}$ (2.3)
Т У У У	$Q = \Sigma V_{\text{в}} : T_{\text{сб}}$ (2.4)
Т П	$Q = qFK$ (2.5)
Т П П	$Q = 2qF\sqrt{K}$ (2.6)
Т П П П	$Q = 3qF\sqrt[3]{K}$ (2.7)
Т 2КП	$Q = qF\sqrt{K}$ (2.8)
Т 3КП	$Q = qF\sqrt[3]{K}$ (2.9)
Т 2КП П	$Q = 2qF\sqrt[3]{K}$ (2.10)
Т П 2КП	$Q = 2qF\sqrt[3]{K}$ (2.11)

Схема промывки

Формула для расчета расхода воды, Q

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{П}} \quad Q = 0,4qFK \quad (2.12)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{П}} \boxed{\text{П}} \quad Q = 2qF\sqrt{0,4K} \quad (2.13)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{2\text{КП}} \quad Q = qF\sqrt{0,4K} \quad (2.14)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{2\text{КП}} \boxed{\text{П}} \quad Q = 2qF\sqrt[3]{0,4K} \quad (2.15)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{П}} \boxed{2\text{КП}} \quad Q = 2qF\sqrt[3]{0,4K} \quad (2.16)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{П}} \quad Q = 0,15qFK \quad (2.17)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{П}} \boxed{\text{П}} \quad Q = 2qF\sqrt{0,15K} \quad (2.18)$$

$$\boxed{\text{Т}} \boxed{\text{У}} \boxed{\text{У}} \boxed{2\text{КП}} \quad Q = qF\sqrt{0,15K} \quad (2.19)$$

где: Т - технологическая ванна, У - ванна улавливания, П - одинарная ванна промывки, 2КП - двухкаскадная ванна промывки, 3КП - трехкаскадная ванна промывки, V_v - объем ванны промывки, $T_{об}$ - время между сливами промывной воды

2.5. Расчет концентраций веществ в промывных и сточных водах

Концентрации ингредиентов в промывной воде определяются величиной удельного выноса раствора (q), производительностью линии (F), расходом промывной воды (Q), кратностью разбавления (K), а также схемой промывки. Изменение концентрации ингредиентов в ваннах промывки описывается, как правило, экспоненциальной зависимостью, характеризующей нестационарный режим работы ванны.

Для непроточных ванн (улавливание с периодическим сбросом) концентрация веществ в промывной воде определяется по следующим формулам:

$$\text{в первой ванне} \quad C_1 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.20)$$

$$\text{во второй ванне} \quad C_2 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \left(\frac{qFt}{V} \right) \bullet e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.21)$$

$$\text{в третьей ванне} \quad C_3 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \left(\frac{qFt}{V} \right) \bullet e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{2} \left(\frac{qFt}{V} \right)^2 \bullet e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.22)$$

$$\text{в "n"-ной ванне} \quad C_n = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \sum_{n=2}^n \frac{1}{(n-1)!} \bullet \left(\frac{qFt}{V} \right)^{n-1} \bullet e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.23)$$

Для проточных ванн промывки с последовательным движением воды концентрация веществ в промывной воде определяется по следующим формулам:

$$\text{в первой ванне} \quad C_1 = C_0 \frac{qF}{Q} \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.24)$$

$$\text{во второй ванне} \quad C_1 = C_0 \frac{(qF)^2}{Q_1 Q_2} \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.25)$$

Для противоточных, каскадных, ванн промывки концентрация веществ в промывной воде определяется по формулам:

в сточной воде

$$C_k = \sqrt[n]{C_0^{n-1} \cdot C_n} \quad (2.26)$$

где C_0 - концентрация отмываемого компонента в технологической ванне, г/л; C_1, C_2, C_3 - концентрация отмываемого компонента в соответствующей ванне (ступени) промывки, г/л; C_n - предельно допустимая концентрация отмываемого компонента в последней ванне (ступени) промывки, г/л; C_k - концентрация отмываемого компонента в сточной воде, г/л; q - удельный вынос раствора с поверхностью деталей, л/м²; F - производительность линии, м²/ч; V - объем ванны промывки, л; t - продолжительность работы ванны промывки с учетом того, что в начальный момент времени она была заполнена чистой водой, ч; Q - расход воды на промывку, л/ч; n - количество ступеней промывки.

Расчеты будут достаточно точными при следующих условиях: загрузки поступают строго ритмично; удельный вынос раствора с поверхностью деталей постоянен; расход воды на промывку деталей постоянен.

2.6. Дополнительные меры по рационализации систем промывки действующего гальванического цеха

Рациональной система промывки считается в том случае, если она обеспечивает достижение требуемого качества промывки с наименьшими капитальными и эксплуатационными затратами при безопасных условиях труда и без экологического ущерба окружающей среде. Выше были описаны основные меры по рационализации систем промывок, заключающиеся в выборе наиболее оптимальной из одинарной, ступенчатых прямоточных и каскадных ванн промывки. Наиболее эффективными являются каскадные ванны промывки.

Кроме подбора соответствующих ванн промывки, можно предложить ряд мероприятий, осуществление которых не требует значительных дополнительных капитальных затрат, но которые значительно рационализируют существующие в цехе системы промывки. К таким мероприятиям относятся сокращение выноса раствора из технологических ванн, подпитка технологических ванн водой из ванн улавливания, повторное использование промывной воды на других операциях промывки, использование охлаждающей воды, интенсификация промывки.

2.6.1. Сокращение выноса раствора. Минимальный вынос 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 с применением обдува, встряхивания и т.п. Только увеличение времени выдержки деталей над ваннами с 4 до 16 секунд сокращает вынос раствора в 3 раза.

2.6.2. Подпитка технологических ванн из ванн улавливания. Ванны улавливания устанавливаются 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. В табл.2.7 представлены ориентировочные значения скоростей испарения воды из ванн в зависимости от температуры раствора. Эти данные можно использовать для расчетов водного баланса отдельных операций, так как ошибки в расчетах, возникающие из-за игнорирования влияния состава раствора на скорость испарения воды, на практике легко устранимы регулировкой скорости подачи воды, обеспечивающей поддержание постоянного уровня раствора в ванне.

Таблица 2.7

Ориентировочные значения скоростей испарения воды из ванн в зависимости от температуры раствора

Температура раствора, °С	30	40	50	60	70	80	90
Скорость испарения воды, л/ч•м ² зеркала раствора	0,39	1,05	2,1	3,91	5,87	8,32	13,5

Подпитка осуществляется с помощью простейшего воздушного эрлифта, действие которого основано на захвате и подъёме воды сжатым воздухом, подаваемым в нижний конец вертикального участка трубопровода, подающим воду в ванну.

2.6.3. Повторное использование промывной воды. Это мероприятие заключается в том, что промывная вода после основных операций за счет изменения обвязки трубопроводов

используется вторично в ваннах промывки после подготовительных операций перед этими же основными операциями по схеме на рис. 2.3. Перекачка промывной воды осуществляется либо с помощью воздушных эрлифтов (вариант "А" рис. 2.3), либо объединением ванн по схеме сообщающихся сосудов, как показано на рис. 2.3 вариант "Б" или с помощью гибкого шланга (рис. 2.4), один конец которого надет на выпускной патрубок промывной ванны, а другой, снабженный грузом, опущен в предыдущую промывную ванну. В последнем случае при образовании воздушной пробки поднимают свободный конец шланга, заполняют его водой и снова опускают в ванну промывки.

На рис. 2.4 показана схема многократного использования промывной воды в линии сернокислого меднения и матового никелирования. Промывная вода последовательно проходит через ванны промывки после никелирования, меднения, декапирования (активации) и обезжиривания, после чего сбрасывается на очистные сооружения.

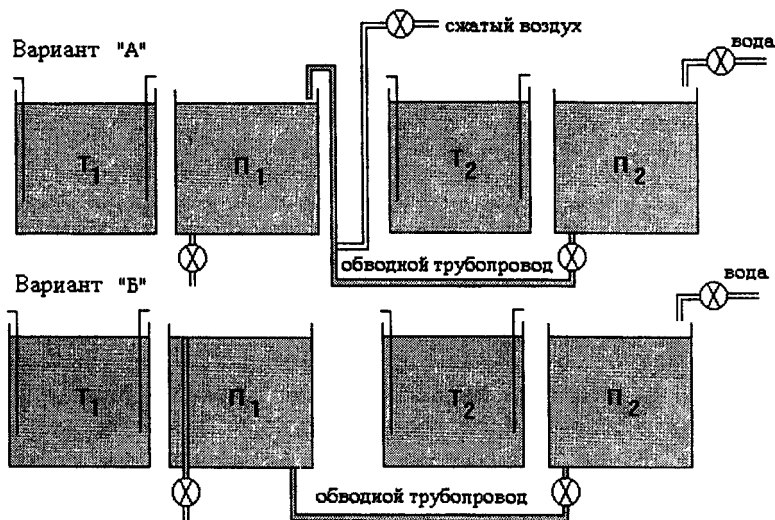


Рис.2.3. Варианты обвязки ванн промывки для повторного использования промывной воды: Т₁ - ванна подготовительной операции, Т₂ - ванна основной операции, П - ванны промывки; вариант "А" - перекачка промывной воды с помощью эрлифта, вариант "Б" - соединение промывных ванн по схеме сообщающихся сосудов

Подача воды на промывку осуществляется только в последнюю ванну промывки, а слив в канализацию – только из первой промывочной ванны. В этом случае общий расход воды на промывку определяется водопотреблением той операцией промывки, для которой самая большая удельная норма водопотребления. Для представленной на рис. 2.4 линии общий расход воды равен расходу воды на промывку после операции декапирования, у которой удельный расход воды максимальный и составляет 200 л/м^2 . Без объединения промывочных ванн общий для всей линии удельный расход воды составил бы 350 л/м^2 .

Внедрение повторного использования воды требует лишь незначительных работ по изменению обвязки трубопроводов на ваннах промывки, но позволяет снизить расход воды по отдельным линиям покрытия в 2-4 раза в зависимости от количества и типа объединенных ванн промывки.

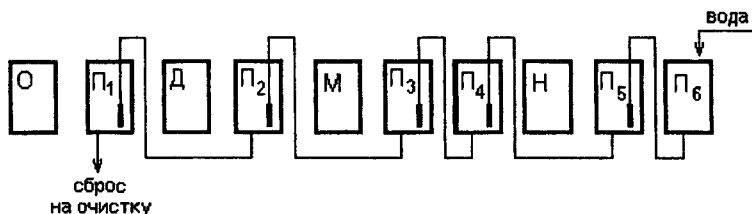


Рис. 2.4. Схема многократного использования промывочной воды:
 О - ванна обезжиривания, Д - ванна декапирования, П - ванны промывки,
 М - ванна сернокислого меднения, Н - ванна никелирования.

При многократном использовании промывочной воды в ней накапливаются компоненты всех объединенных общим трубопроводом технологических ванн, поэтому необходимо учитывать возможность попадания ионов и веществ, находящихся в промывочной воде, в технологические растворы, что может негативно сказаться на их работоспособности и на качестве обработки поверхности деталей. Так, например, 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 промывочной

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.

2.6.4. Использование воды из систем охлаждения и нагревания. В случае отсутствия на предприятии оборотного водоснабжения в системах охлаждения и нагрева (парового или водяного) целесообразно использовать на промывочных операциях воду после охлаждения выпрямителей, ванн анодирования, хромирования и т.д. и горячую воду, использованную для нагревания ванн промывки, обезжиривания, хромирования, никелирования и т.д.; при паровом нагреве ванн образующийся конденсат лучше использовать для приготовления или корректировки технологических ванн.

2.6.5. Интенсификация промывки. Ванны промывки деталей на подвесках, за исключением технически обоснованных случаев, с целью интенсификации процесса должны быть оборудованы перемешивающими устройствами, предпочтительно барботажного типа. Норма расхода воздуха на барботаж составляет 0,2-0,3 л/мин на 1 л раствора при непрерывной работе барботера. Продолжительность промывки барабанов в каждой ванне при частоте вращения не менее 10 мин⁻¹ должна составлять: не менее 60 с при глубине погружения барабана 62% и не менее 90 с при глубине погружения 82%. Промывать барабаны допускается путем не менее, чем двухкратного погружения вращающегося барабана в ванну промывки на 10-15 с и выдержкой его над ванной до полного стекания жидкости. Интенсивность перемешивания и продолжительность выдержки деталей в ваннах промывки должны обеспечивать практически полное выравнивание концентраций в объеме ванны и у поверхности деталей. Рекомендуемая продолжительность промывки деталей на подвесках составляет 40-90 с в каждой ванне (в зависимости от свойств отмываемых растворов и температуры промывной воды).

2.6.6. Организация бессточных операций хромирования и никелирования. Ранее (см.п.2.6.2.) была показана возможность использования воды из ванн улавливания для подпитки технологических ванн, работающих при повышенных температурах. Из наиболее распространенных и в тоже время экологически опасных электролитов, работающих при повышенных

температурах, таковыми являются электролиты хромирования и никелирования. Рассмотрим возможность организации с помощью ванн улавливания объемом $V=800$ л бессточных промывок после хромирования деталей на подвесках производительностью $F=3$ м²/ч (удельный вынос электролита $q=0,3$ л/м², концентрация по Cr^{6+} $C_0=130$ г/л или 250 г/л CrO_3 , предельно допустимая концентрация хрома в последней ванне улавливания $C_n=0,01$ г/л) и после блестящего никелирования деталей на подвесках производительностью $F=3$ м²/ч (удельный вынос электролита $q=0,2$ л/м², концентрация по Ni^{2+} $C_0=60$ г/л или 270 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предельно допустимая концентрация никеля в последней ванне улавливания $C_n=0,01$ г/л).

За счет нагревания электролитов хромирования и никелирования (нижняя граница рабочих температур 50 °С) из них выпаривается вода в количестве 2,6 л/ч (скорость испарения при 50 °С 2,1 л/ч·м² зеркала раствора (см.п.2.6.2), площадь зеркала электролита 1,25 м²). Кроме того в вентиляцию уносится 0,05-0,1 л/ч раствора электролита хромирования. Таким образом суммарные потери жидкости для рассматриваемого случая хромирования составляет 2,65-2,7 л/ч, а для никелирования – 2,6 л/ч. Для того, чтобы полностью использовать промывную воду для подпитки технологической ванны необходимо подобрать такую систему промывки, чтобы значение расхода промывной воды было меньше величины потерь воды из технологической ванны из-за нагревания и уноса в вентиляцию.

Для этой цели применим периодически непроточный режим промывки в нескольких ваннах, суть которого заключается в том, что в начальный период промывка деталей осуществляется в промывных ваннах без слива воды. Лишь спустя определенное время, в течение которого в последней ванне промывки концентрация отмываемого компонента достигла предельно допустимого значения, вода из последней ванны переливается в предпоследнюю, из предпоследней – в предыдущую и т.д. Промывная вода сливается только из первой ванны промывки, а свежая вода наливается только в последнюю ванну. После этого цикл непроточной промывки повторяется. Продолжительность (t) непроточного периода рассчитаем по формулам (2.21) и (2.22), а также по формулам (2.27)-(2.30), вытекающим из формулы (2.23).

Фактически за один цикл сливается вода только из одной, первой промывной ванны, поэтому расход воды (Q) на промывку определяется делением объема ванны (V) на продолжительность непроточного режима промывки (t). Так как в указанных формулах зависимость “ t ” от параметров процесса выражена в неявном виде, поэтому продолжительность работы ванн улавливания до смены воды определяем методом подбора таких значений t , при которых C_i равно предельно допустимой концентрации $C_n=0,01$ г/л при заданных значениях величин q , F , V , C_0 .

$$C_4 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \left(\frac{qFt}{V}\right) \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{2} \left(\frac{qFt}{V}\right)^2 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{6} \left(\frac{qFt}{V}\right)^3 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.27)$$

$$C_5 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \left(\frac{qFt}{V}\right) \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{2} \left(\frac{qFt}{V}\right)^2 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{6} \left(\frac{qFt}{V}\right)^3 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{24} \left(\frac{qFt}{V}\right)^4 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.28)$$

$$C_6 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \left(\frac{qFt}{V}\right) \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{2} \left(\frac{qFt}{V}\right)^2 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{6} \left(\frac{qFt}{V}\right)^3 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{24} \left(\frac{qFt}{V}\right)^4 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{120} \left(\frac{qFt}{V}\right)^5 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.29)$$

$$C_7 = C_0 \left[1 - e^{-\frac{qFt}{V}} - \left(\frac{qFt}{V}\right) \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{2} \left(\frac{qFt}{V}\right)^2 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{6} \left(\frac{qFt}{V}\right)^3 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{24} \left(\frac{qFt}{V}\right)^4 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{120} \left(\frac{qFt}{V}\right)^5 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} - \frac{1}{720} \left(\frac{qFt}{V}\right)^6 \cdot e^{-\frac{qFt}{V}} \right] \quad (2.30)$$

где q - удельный вынос (унос) раствора, л/м²; F - площадь обрабатываемой поверхности в единицу времени (производительность технологической ванны), м²/ч; V - объем ванны улавливания, л; C_0 - концентрация хрома или никеля в технологической ванне, г/л; C_n - предельно допустимая концентрация хрома или никеля в последней ванне улавливания, г/л; $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ - концентрация хрома или никеля в соответствующей ванне улавливания, г/л; t - продолжительность работы ванн улавливания до смены воды, ч.

Результаты расчетов по хромированию:

Количество вани улавливания	Продолжительность работы вани улавливания, ч	Расход воды на промывку, л/ч	Конечная концентрация хрома в ванах улавливания, г/л
2	11	73	$C_1=1,6; C_2=0,01$
3	70	11,3	$C_1=9,8; C_2=0,38; C_3=0,01$
4	192	4,1	$C_1=25; C_2=2,63; C_3=0,19; C_4=0,01$
5	373	2,1	$C_1=44,5; C_2=8,68; C_3=1,17; C_4=0,12; C_5=0,01$
6	603	1,3	$C_1=64,0; C_2=19,3; C_3=4,1; C_4=0,7; C_5=0,09; C_6=0,01$
7	876	0,9	$C_1=81,5; C_2=33,7; C_3=10,1; C_4=2,4; C_5=0,45; C_6=0,07; C_7=0,01$

Приведенные данные показывают, что при промывке в 5-ти и более ваннах улавливания расход промывочной воды меньше, чем ее теряется на испарение и в вентиляцию, поэтому всю промывочную воду можно возвратить в основную ванну. Таким образом осуществляется бессточная операция хромирования деталей на подвесках производительностью 3 м²/ч, при этом через 373 часа 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 и т.д., в пятую ванну улавливания добавляют дистиллированную воду или конденсат (см.рис.2.5).

Превышение расчетных значений величин потерь воды над её расходом на промывку ($2,7-2,1=0,6$ л/ч) нивелирует погрешность расчетов; на практике в случае необходимости увеличивают частоту смены воды в ваннах улавливания по мере опорожнения сборника, что лишь улучшает качество промывки.

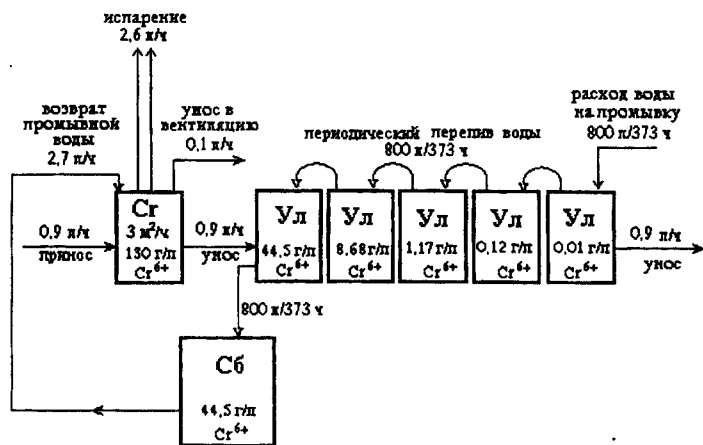


Рис. 2.5. Материальный баланс бессточной операции хромирования: Сг - ванна хромирования (3 м³/ч), Ул - ванны улавливания (по 800 л), работающие в периодически непроточном режиме, Сб - сборник промывной воды

Результаты расчетов по никелированию:

Количество ванн улавливания	Продолжительность работы ванн улавливания, ч	Расход воды на промывку л/ч	Конечная концентрация никеля в ваннах улавливания, г/л
2	24	33	C ₁ =1,1; C ₂ =0,01
3	136	5,9	C ₁ =5,8; C ₂ =0,3; C ₃ =0,01
4	353	2,3	C ₁ =14; C ₂ =1,76; C ₃ =0,15; C ₄ =0,01
5	661	1,2	C ₁ =23,4; C ₂ =5,33; C ₃ =0,84; C ₄ =0,1; C ₅ =0,01
6	1045	0,77	C ₁ =32,6; C ₂ =11,1; C ₃ =2,7; C ₄ =0,5; C ₅ =0,08; C ₆ =0,01
7	1492	0,54	C ₁ =40,4; C ₂ =18,5; C ₃ =6,2; C ₄ =1,63; C ₅ =0,35; C ₆ =0,06; C ₇ =0,01

Приведенные данные показывают, что при промывке в 4-х и более ваннах улавливания расход промывной воды меньше, чем ее теряется на испарение. Бессточную операцию блестящего никелирования деталей в нашем случае осуществляют следующим образом: через 353 часа 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 и т.д., в четвертую ванну улавливания добавляют дистиллированную воду или конденсат (см.рис.2.6). В сборнике промывную воду подкисляют соляной кислотой до pH 3,5-4. Превышение расчетных значений величин потерь воды над её расходом на промывку ($2,6-2,3=0,3$ л/ч) нивелирует погрешность расчетов; на практике в случае необходимости увеличивают частоту смены воды в ваннах улавливания по мере опорожнения сборника, что лишь улучшает качество промывки.

При изменении производительности технологической ванны прямо пропорционально изменяется расход промывных вод и обратно пропорционально продолжительность непроточного режима промывки. Так например, при производительности по хромированию $1 \text{ м}^2/\text{ч}$ значения расходов промывной воды, указанные в результатах расчетов по хромированию, уменьшаются в 3 раза, при этом потери воды из ванны хромирования остаются прежними - $2,65-2,7$ л/ч. Следовательно, для организации бессточной операции хромирования достаточно четырёх ванн улавливания, работающих в периодически непроточном режиме (расход промывной воды $4,1:3=1,4$ л/ч), продолжительность которого $192 \times 3=576$ часов.

Для сокращения числа ванн улавливания необходимо увеличить потери воды на испарение - либо за счет увеличения температуры электролита хромирования и никелирования, либо за счет организации нагрева в ваннах улавливания или в сборнике промывной воды из первой ступени при температуре, ниже температуры разложения органических добавок. При этом учитывают общий объем потерь воды на испарение: как из технологической ванны, так и из дополнительно подогреваемой ванны.

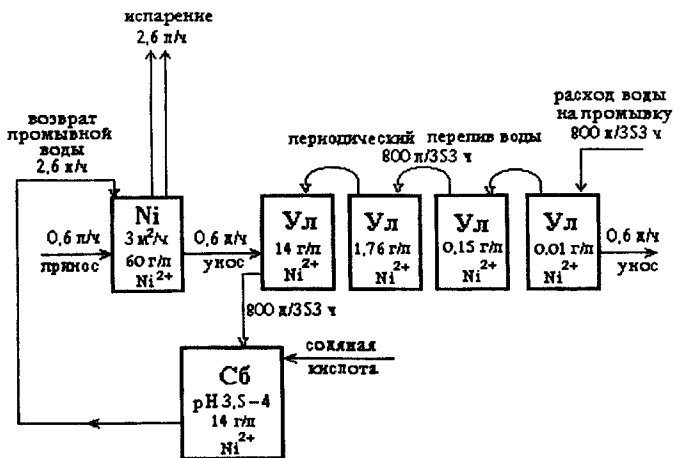


Рис.2.6. Материальный баланс бессточной операции никелирования: Ni - ванна никелирования (3 м²/ч), УЛ - ванны промывки (по 800 л), работающие в периодически непроточном режиме, Сб - сборник промывной воды

2.7. Нормированное водопотребление для различных способов промывки

На основе рассмотренных в предыдущих главах факторов, влияющих на расход промывной воды, можно определить три группы мероприятий, с помощью которых можно регулировать водопотребление: изменение количества ступеней, последовательности (схемы) и режима промывки. Ниже показано влияние каждой группы мероприятий в отдельности на расход воды на промывку погружным методом без барботажа после конкретных операций гальванообработки деталей на подвесках.

2.7.1. Удельные нормы расхода воды на промывку после отдельных операций в зависимости от количества ступеней промывки

Удельные нормы расхода воды в зависимости от количества ступеней промывки представлены в табл.2.8, причем под ступенью

промывки подразумевается либо одинарная ванна, либо ступень прямоточной промывки, либо каскад противоточной промывки.

Таблица 2.8

Удельные нормы расхода воды в зависимости от количества ступеней промывки

Наименование операции, после которой производится промывка	Концентрация отмываемого компонента, г/л		Кратность разбавления К	Удельный расход воды, л/м ²				
	*	**		одинарная промывка	прямоточная промывка		противоточная промывка	
	С ₀ max	С _{доп.}			2-х ступенчатая	3-х ступенчатая	2-х ступенчатая	3-х ступенчатая
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Анодирование	200	0,01	20000	4000	56,6	16,2	28,3	5,4
Декапирование перед кислой ванной	100	0,1	1000	200	12,6	6,0	6,3	2,0
Декапирование перед цианистой ванной	100	0,01	10000	2000	40	6,0	20,0	2,0
Декапирование перед щелочной ванной	100	0,05	2000	400	17,8	7,5	8,9	2,5
Железнение	200	0,15	1333	267	14,6	6,6	7,3	2,2
Кадмирование кислое	26	0,015	1733	347	16,6	7,2	8,3	2,4
Кадмирование кислое с ванной улавливания	26	0,015	1733	139	10,6	5,4	5,3	1,8
Кадмирование цианистое	80	0,01	8000	2400	53,6	18,0	26,8	6,0
Кадмирование цианистое с улавливанием	80	0,01	8000	960	34	13,2	17,0	4,4
Латунирование цианистое	15	0,01	1500	450	23,2	10,2	11,6	3,4
Меднение кислое	60	0,01	6000	1200	31,0	10,8	15,5	3,6
Меднение перед никелированием	60	0,002	30000	6000	69,2	18,6	34,6	6,2
Наполнение хромпиком	40	0,01	4000	1200	38,0	14,4	19,0	4,8
Наполнение хромпиком с ванной улавливания	40	0,01	4000	480	24,0	10,5	12,0	3,5
Наполнение красителем	10	0,005	2000	400	17,8	7,5	8,9	2,5
Никелирование	52	0,01	5200	1040	28,8	10,5	14,4	3,5
Никелирование перед меднением	52	0,02	2600	520	20,4	8,4	10,2	2,8
Никелирование с ванной улавливания	52	0,01	5200	416	18,2	7,8	9,1	2,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Обезжиривание	50	0,1	500	150	13,4	7,2	6,7	2,4
Обезжиривание перед анодированием алюминия	50	0,05	1000	300	19,0	9,0	9,5	3,0
Оксидирование щелочное	750	0,2	3800	1140	37,0	14,1	18,5	4,7
Оксидирование щелочное с улавливанием	750	0,2	3800	456	23,4	10,5	11,7	3,5
Покрытие Sn-Pb	40	0,01	4000	800	23,2	9,6	12,6	3,2
Оловянирование кислое	33	0,01	3300	660	23,0	9,0	11,5	3,0
Оловянирование щелочное	85	0,01	8500	2550	55,4	18,3	27,7	6,1
Осветление алюминия	950	0,2	4800	960	28,8	10,2	14,4	3,4
Осветление цинковых и кадмиевых покрытий	35	0,2	180	36	6,4	3,3	3,2	1,1
Пассивирование цинковых и кадмиевых покрытий	85	0,01	8500	2550	55,4	18,3	27,7	6,1
Пассивирование меди	50	0,01	5000	1500	42,4	51,3	21,2	17,1
Полирование электрохимическое	85	0,01	8500	2550	55,4	18,3	27,7	6,1
Серебрение с двумя ваннами улавливания	50	0,001	50000	2250	52	17,7	26,0	5,9
Снятие шлама химическое	60	0,01	6000	1800	46,4	16,5	23,2	5,5
Снятие шлама анодное	100	0,1	1000	300	19,0	9,0	9,5	3,0
Травление алюминия	150	0,1	1500	450	23,2	10,2	11,6	3,4
Травление цветных металлов	900	0,15	6000	1200	31,0	11,1	15,5	3,7
Травление черных металлов	430	0,05	8600	1720	37,0	12,3	18,5	4,1
Фосфатирование	25	0,02	1250	360	18,0	8,1	9,0	2,7
Фосфатно-оксидное покрытие алюминия	50	0,1	500	100	9,6	4,8	4,8	1,6
Хромирование	205	0,01	20500	6150	86,0	24,6	43,0	8,2
Хромирование с ванной улавливания	205	0,01	20500	2460	54,4	18,3	27,2	6,1
Цинкование кислое	50	0,01	5000	1000	28,4	10,2	14,2	3,4
Цинкование цианистое	50	0,01	5000	1500	42,6	15,3	21,3	5,1

Примечание: *-максимальная концентрация в технологической ванне;

**-предельно допустимая концентрация в последней степени промывки; химическая формула отмываемого компонента указана в табл.2.4

Как видно из табл. 2.8, значительное сокращение расхода воды на промывку достигается при замене одноступенчатой промывки на двухступенчатую; при замене двухступенчатой

промывки на трехступенчатую разница в расходе воды на промывку не столь заметна. Ванна улавливания, помимо своей основной функции, позволяет сократить расход воды на промывку, но лишь при одинарной ванне промывки достигается существенная экономия воды, в других случаях эта экономия малозначима.

2.7.2. Удельные нормы расхода воды на промывку после отдельных операций в зависимости от схемы промывки

Практически во всех действующих гальванических цехах имеется дефицит производственных площадей, кроме того установка дополнительных ванн промывки связана с работами по ремонту гальванических линий - все это приводит к необходимости применения таких способов сокращения водопотребления, которые не требовали бы ни дополнительных площадей, ни дополнительных капитальных затрат, ни дополнительного оборудования.

Одним из таких способов является изменение схемы промывки, то есть изменение последовательности операций промывки. Этот способ заключается в том, что после технологической операции детали дополнительно промывают в ваннах промывки после последующей, либо после предыдущей технологической операции, либо и там и там. При этом с точки зрения расхода воды на промывку первые два варианта аналогичны. На рис. 2.7 представлены схемы изменения последовательности операций промывки. По традиционной схеме промывки после рассматриваемой технологической операции T_2 установлена и используется одинарная ванна промывки $П_1$. Удельная норма расхода воды рассчитывается по формуле (2.5) (см. табл. 2.6) и соответствует значениям удельных норм, представленных в табл. 2.8 столбец "одинарная промывка".

По первому варианту измененной последовательности промывки после технологической операции T_2 фактически используются две одинарные ванны промывки (двухступенчатая прямоточная промывка) за счет дополнительной промывки в промывной ванне $П_3$ после последующей технологической операции T_3 . Удельная норма расхода воды рассчитывается по формуле (2.6) (см. табл. 2.6) и соответствует значениям удельных норм,

представленных в табл.2.8 столбец "прямоточная 2-х ступенчатая промывка".

Второй вариант измененной последовательности промывки аналогичен первому, отличие состоит в том, что в качестве дополнительной ванны промывки использована промывная ванна Π_1 после предшествующей технологической операции T_1 . Удельная норма расхода воды и в этом случае рассчитывается по формуле (2.6) (см. табл.2.6) и соответствует значениям удельных норм, представленных в табл. 2.8 столбец "прямоточная 2-х ступенчатая промывка".

Традиционная последовательность промывочных операций

Первый вариант измененной последовательности промывочных операций

Второй вариант измененной последовательности промывочных операций

Совмещенный вариант измененной последовательности промывочных операций

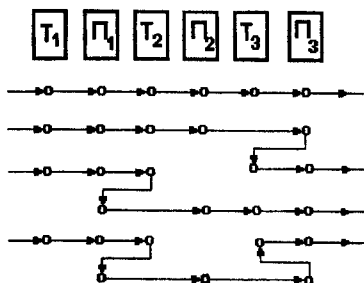


Рис.2.7. Схемы изменения последовательности промывочных операций:

Π - операции промывки, T_1 - предыдущая технологическая операция,

T_2 - рассматриваемая технологическая операция,

T_3 - последующая технологическая операция

По совмещенному варианту измененной последовательности промывки после рассматриваемой технологической операции T_2 фактически используется три одинарных ванны промывки (трехступенчатая прямоточная промывка) за счет дополнительного использования как промывной ванны Π_1 после предшествующей технологической операции T_1 , так и промывной ванны Π_3 после последующей технологической операции T_3 . Удельная норма расхода воды рассчитывается по формуле (2.7) (см. табл.2.6) и соответствует значениям удельных норм, представленных в таблице 2.8 столбец "прямоточная 3-х ступенчатая промывка".

Таким образом, независимо от типа промывки после рассматриваемой технологической операции (одинарная, многоступенчатая прямоточная, многокаскадная противоточная промывки, промывка с ваннами улавливания и т.д.) первый или второй вариант изменения последовательности промывок добавляет одну прямоточную ступень промывки, а совмещенный вариант - две

ступени прямоточной промывки. Следует отметить, что наибольший эффект сокращения расхода воды на промывку за счет изменения последовательности промывочных операций достигается в том случае, когда после рассматриваемой технологической операции установлена одинарная промывка. Это положение проиллюстрировано на рис. 2.8 на примере кислого меднения с различными схемами промывок. Применение измененных схем промывок в случае одинарной ванны промывки, в том числе с ванной улавливания, позволяет в десятки и даже в сотни раз сократить водопотребление. Для более экономичных двухступенчатой прямоточной и двухкаскадной противоточной промывок изменение последовательности промывочных операций приводит к сокращению расхода вода в несколько раз.

Схемы компоновок линии	Расход воды на промывку после меднения для вариантов последовательности промывочных операций (л/м ²)		
	традиционный	первый и второй	совмещенный
О П Д П М П Н П	6000	70	19
О П Д П М У П Н П	2400	44	14
О П Д П М П П Н П	70	19	11
О П Д П М КП Н П	35	13	8
О П Д П М У П П Н П	28	14	8,4
О П Д П М У КП Н П	14	9,2	6,3

Рис. 2.8 Удельный расход воды на промывку для различных вариантов схем промывок после сернокислого меднения: О- обезжиривание, П- промывка, У- улавливание, КП- двухкаскадная промывка, Д- декапирование (активирование), М- меднение сернокислое, Н- инкелирование

Таким образом, даже самую неэкономичную промывку в одинарной ванне можно без особых затрат превратить в ресурсосберегающую: для представленного на рис. 2.8 примера

удельный расход воды с 6000 л/м² сокращается до 70 л/м² и даже до 19 л/м².

Модификацией изменения последовательности промывок как способа сокращения расхода воды является повторное использование промывной воды, описанное в разделе 2.6.3.

2.7.3. Удельные нормы расхода воды на промывку после отдельных операций в зависимости от режима работы промывных ванн

Другим способом сокращения водопотребления, не требующим ни дополнительных площадей, ни дополнительных капитальных затрат, ни дополнительного оборудования, является использование периодически непроточного режима работы промывных ванн.

Этот способ заключается в том, что на определенный промежуток времени прекращают подачу и слив промывной воды из ванны проточной промывки, а после достижения в последней "чистой" ступени промывки предельной концентрации отмываемого компонента (см. табл. 2.4.) промывная вода из первой "грязной" ступени сливается на станцию очистки, из второй ступени переливается в первую, из третьей – во вторую и т.д. Последняя "чистая" ступень промывки наполняется свежей водой. Через определенный промежуток времени цикл повторяется. Упрощенный вариант данного способа отличается тем, что по окончании цикла непроточного режима работы не производится перелив промывной воды из ступени в ступень, а сливается вода на очистные сооружения из всех ступеней.

В качестве ступеней промывки могут служить ванны улавливания, одинарные ванны проточной промывки, ступени прямоточных и отдельные каскады противоточных ванн промывки и т.п.

Ранее в разделе 2.6.6 рассмотрен частный случай использования периодически непроточного режима промывки после технологических ванн с нагревом растворов, исключающий слив промывной воды в канализацию. В данном разделе рассмотрим применение периодически непроточного режима промывки для наиболее распространенных двух- и трехступенчатых промывок.

Продолжительность цикла непроточной промывки зависит от концентрации компонента в основной ванне, производительности линии (либо от объема технологических ванн и их количества), величины удельного выноса раствора с поверхностью деталей. Такая зависимость описывается формулами (2.20), (2.21) и (2.22). Но так как, эта зависимость выражена по отношению к времени "t" в неявном виде, то величина продолжительности непроточного цикла рассчитывается подстановкой величин q, F, V, C₀ и подбором значений t, добиваясь получения значения C_n равного предельно допустимой концентрации отмываемого компонента (табл.2.4). Результаты расчетов продолжительности непроточного режима работы двухступенчатой и трехступенчатой ванн промывки до смены промывной воды (продолжительность цикла) после цинкования, меднения, никелирования и хромирования для двух типоразмеров ванн и нескольких величин производительности линий (определяемых количеством технологических ванн при заданной толщине покрытия) представлены в табл. 2.9 и 2.10.

Таблица 2.9

**Продолжительность непроточного режима работы
двух ступеней промывки**

Кол-во ванн нанесения покрытий	Производительность линии		Удельный унос раствора, л/ч	Концентрация отмываемого компонента, г/л			Продолжительность непроточного периода		Расход воды на промывку, л/м ²
	м ² /ч	тыс.м ² в год		в технологической ванне	в 1-й ванне промывки	во 2-й ванне промывки	час	смен	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Цинкование кислое - объем ванны 1260 л. (v=0,4 мкм/мин, d=24 мкм)									
1	2	6,9	0,4	50	1,41	0,02	90	11	7,0
2	4	13,7	0,8				45	5	
3	6	20,5	1,2				30	3	
4	8	27,4	1,6				22	2	
Цинкование кислое - объем ванны 290 л.									
1	0,5	1,7	0,1	50	1,40	0,02	82	10	7,1
2	1,0	3,4	0,2				41	5	
3	1,5	5,1	0,3				27	3	
4	2,0	6,9	0,4				20	2	
Цинкование щелочное - объем ванны 1260 л.									
1	2	6,9	0,6	12	0,68	0,02	123	15	5,6
2	4	13,7	1,2				61	7	
3	6	20,5	1,8				40	5	
4	8	27,4	2,4				30	3	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Цинкование щелочное - объем ванны 290 л.									
1	0,5	1,7	0,15	12	0,69	0,02	114	14	5,1
2	1,0	3,4	0,3				57	7	
3	1,5	5,1	0,45				38	4	
4	2,0	6,9	0,6				26	3	
Меднение кислое - объем ванны 1260 л. ($v=0,4$ мкм/мин, $d=24$ мкм)									
1	2	6,9	0,4	60	0,78	0,005	41	5	15,37
2	4	13,7	0,8				20	2	
3	6	20,5	1,2				14	1	
4	8	27,4	1,6				10	1	
Меднение кислое - объем ванны 290 л.									
1	0,5	1,7	0,1	60	0,78	0,005	38	4	15,26
2	1,0	3,4	0,2				19	2	
3	1,5	5,1	0,3				12	1	
4	2,0	6,9	0,4				9	1	
Меднение щелочное - объем ванны 1260 л.									
1	2	6,9	0,6	30	0,54	0,005	38	4	16,58
2	4	13,7	1,2				19	2	
3	6	20,5	1,8				12	1	
4	8	27,4	2,4				9	1	
Меднение щелочное - объем ванны 290 л.									
1	0,5	1,7	0,15	30	0,55	0,005	36	4	16,11
2	1,0	3,4	0,3				18	2	
3	1,5	5,1	0,45				12	1	
4	2,0	6,9	0,6				9	1	
Никелирование матовое - объем ванны 1260 л. ($v=0,2$ мкм/мин, $d=9$ мкм)									
1	3	10,2	0,6	52	1,46	0,02	60	7	7,0
2	6	20,5	1,2				30	3	
3	9	30,8	1,8				20	2	
4	12	41,1	2,4				15	2	
Никелирование матовое - объем ванны 290 л.									
1	0,75	2,5	0,15	52	1,43	0,02	54	6	7,44
2	1,5	5,1	0,3				27	3	
3	2,25	7,7	0,45				18	2	
4	3,0	10,2	0,6				13	1	
Никелирование блестящее - объем ванны 1260 л. ($v=4$ мкм/мин, $d=9$ мкм)									
1	4,8	16,4	0,96	52	1,45	0,02	37	4	7,09
2	9,6	32,9	1,92				18	2	
3	14,4	49,3	2,88				12	1	
4	19,2	65,9	3,84				9	1	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Никелирование блестящее - объем ванны 290 л.									
1	1,2	4,1	0,24	52	1,44	0,02	34	4	7,11
2	2,4	8,2	0,48				17	2	
3	3,6	12,3	0,72				11	1	
4	4,8	6,4	0,96				8	1	
Хромирование - объем ванны 1260 л. (медь-никель-хром, никель-хром)									
1	1,3	4,4	0,4	205	2,46	0,015	39	4	16,58
2	2,6	4,9	0,8				20	2	
3	3,9	13,3	1,2				13	1	
4	5,2	17,8	1,6				9	1	
Хромирование - объем ванны 290 л.									
1	0,5	1,7	0,15	205	2,46	0,015	24	3	16,11
2	1,0	3,4	0,3				12	1	
3	1,5	5,1	0,45				8	1	
4	2,0	6,8	0,6				6	-	

Таблица 2.10

Продолжительность непроточного режима работы
трех ступеней промывки

Количество ванн нанесения покрытий	Производительность линии		Удельный унос раствора, л/ч	Концентрация отмываемого компонента, г/л				Продолжительность непроточного периода		Расход воды на промывку, л/м ²
	м ² /ч	тыс. м ² в год		в технологической ванне	в 1-й ванне промывки	в 2-й ванне промывки	в 3-й ванне промывки	час	смен	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Цинкование кислое - объем ванны 1260 л. (v=0,4 мкм/мин, d=24 мкм)										
1	2	6,9	0,4	50	6,46	0,44	0,02	436	54	1,43
2	4	13,7	0,8					218	27	
3	6	20,5	1,2					146	18	
4	8	27,4	1,6					110	13	
Цинкование кислое - объем ванны 290 л.										
1	0,5	1,7	0,1	50	6,46	0,44	0,02	401	50	1,43
2	1,0	3,4	0,2					202	25	
3	1,5	5,1	0,3					135	16	
4	2,0	6,9	0,4					101	12	
Цинкование щелочное - объем ванны 1260 л.										
1	2	6,9	0,6	12	2,45	0,27	0,02	480	60	1,31
2	4	13,7	1,2					240	30	
3	6	20,5	1,8					160	20	
4	8	27,4	2,4					120	15	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Цинкование щелочное - объем ванны 290 л.										
1	0,5	1,7	0,15	12	2,44	0,27	0,02	440	55	1,32
2	1,0	3,4	0,3					220	27	
3	1,5	5,1	0,45					146	18	
4	2,0	6,9	0,6					110	13	
Меднение кислое - объем ванны 1260 л. ($v=0,4$ мкм/мин, $d=24$ мкм)										
1	2	6,9	0,4	60	4,64	0,18	0,005	256	32	2,46
2	4	13,7	0,8					128	16	
3	6	20,5	1,2					85	10	
4	8	27,4	1,6					64	8	
Меднение кислое - объем ванны 290 л.										
1	0,5	1,7	0,1	60	4,64	0,18	0,005	235	29	2,47
2	1,0	3,4	0,2					117	14	
3	1,5	5,1	0,3					78	9	
4	2,0	6,9	0,4					58	7	
Меднение щелочное - объем ванны 1260 л.										
1	2	6,9	0,6	30	2,91	0,15	0,005	214	26	2,92
2	4	13,7	1,2					108	13	
3	6	20,5	1,8					72	9	
4	8	27,4	2,4					54	7	
Меднение щелочное - объем ванны 290 л.										
1	0,5	1,7	0,15	30	2,91	0,15	0,005	197	24	2,92
2	1,0	3,4	0,3					99	12	
3	1,5	5,1	0,45					66	8	
4	2,0	6,9	0,6					49	6	
Никелирование матовое - объем ванны 1260 л. ($v=0,2$ мкм/мин, $d=24$ мкм)										
1	3	10,2	0,6	52	6,64	0,44	0,02	287	35	1,45
2	6	20,5	1,2					143	17	
3	9	30,8	1,8					96	12	
4	12	41,1	2,4					72	9	
Никелирование матовое - объем ванны 290 л.										
1	0,75	2,5	0,15	52	6,64	0,44	0,02	264	33	1,46
2	1,5	5,1	0,3					132	16	
3	2,25	7,7	0,45					88	11	
4	3,0	10,2	0,6					66	8	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Никелирование блестящее-объем ванны 1260 л. ($v=0,4$ мкм/мин, $d=24$ мкм)										
1	4,8	16,4	0,96	52	6,64	0,44	0,02	180	22	1,46
2	9,6	32,9	1,92					90	11	
3	14,4	49,3	2,88					60	7	
4	19,2	65,9	3,84					45	5	
Никелирование блестящее - объем ванны 290 л.										
1	1,2	4,1	0,24	52	6,64	0,44	0,02	165	20	1,44
2	2,4	8,2	0,48					84	10	
3	3,6	12,3	0,72					56	7	
4	4,8	6,4	0,96					42	5	
Хромирование - объем ванны 1260 л. (медь-никель-хром, никель-хром)										
1	0,4	1,3	0,1	205	15,26	0,582	0,015	812	101	2,6
2	0,7	2,4	0,2					464	58	
3	1,0	3,4	0,3					325	40	
4	1,3	4,4	0,4					244	30	
Хромирование - объем ванны 290 л.										
1	0,2	0,7	0,06	205	15,26	0,582	0,015	375	46	2,6
2	0,3	1,4	0,1					249	31	
3	0,5	1,7	0,16					150	18	
4	0,7	2,4	0,2					107	13	

Как видно из приведенных данных, в случае периодически непроточного режима работы двух- и трехступенчатой промывки по сравнению с ваннами противоточной двух- и трехкаскадной промывки соответственно расход воды сокращается на 30-50%. Однако, не это является главным преимуществом периодически непроточного режима работы промывочных ванн. Организация периодически непроточного режима работы промывочных ванн является одним из способов организации нормированного водопотребления. В действующих гальванических цехах осуществление нормированного расхода воды на промывку связано с рядом организационно-технических мероприятий, которые в силу как объективных, так и субъективных причин практически не осуществимы. К таким мероприятиям относятся установка на трубопроводах ротаметров или других расходомеров, осуществление автоматического регулирования расхода воды на каждую операцию промывки, а также корреляция расхода воды с величиной загрузки линии, особенно при неритмичной работе,

формирование заинтересованности работников цеха в сокращении водопотребления. Осуществление периодически непроточного режима промывки с успехом заменяет вышеперечисленные мероприятия, т.к. в данном случае расход воды на промывку определяется частотой смены воды в промывных ваннах и объемом этих ванн. Таким образом, для организации нормированного водопотребления необходимо составить и соблюдать график смены воды в промывных ваннах. Причем необходимо учитывать, что время непроточного цикла рассчитано для предельно допустимых концентраций загрязнений в воде "чистой" ступени промывки. На практике не рекомендуется доводить до предельных значения концентраций, для этого время непроточного режима уменьшают на 10-20 %.

2.8. Контроль количества используемой воды

Контроль количества используемой воды выполняется с помощью расходомеров (счетчиков). Расходомеры могут устанавливаться на вводе воды в гальванический цех, гальваническую линию или конкретную ванну промывки. Как правило, расходомеры устанавливают на вводе воды в цех для контроля общего расхода воды цехом, а также на линиях оборотной и "подпиточной" воды в замкнутых системах водного хозяйства цеха.

Наибольшее распространение получили крыльчатые счетчики холодной воды типа УВК-40, ВСКМ и турбинные типа СТВ. В случае необходимости выноса показаний счетчика на центральный пункт управления могут устанавливаться электромагнитные (индукционные) расходомеры типа ИР-61. Последний тип расходомеров может быть установлен для организации контролируемого регулирования расхода воды в промывных ваннах. Для этих же целей наиболее приемлемы ротаметры общепромышленные (по ГОСТ 13045-81) со стеклянной ротаметрической трубкой и местными показаниями типа РМ и с преобразованием измеряемой величины в электрический выходной сигнал типа РЭ.

В системах автоматического регулирования используют приборы с электрическим или пневматическим дистанционным

управлением. К таким приборам относятся мембранные дифманометры типа ДМ московского завода "Манометр". Дифманометры унифицированной системы ГСП с пневматическим и электрическим дистанционным управлением выпускаются рязанским заводом "Теплоприбор".

При расчетном расходе воды менее 50 л/ч и отсутствии средств, обеспечивающих стабильность подачи воды, минимальный расход воды принимают равным 50 л/ч или организуют работу системы промывки в периодически непроточном режиме.

Для обеспечения подачи небольших количеств воды на промывку (до 0,5 м³/ч) или отсутствия вышеуказанных средств контроля количеств воды рекомендуется каждый ввод в промывную ванну снабжать резьбовым штуцером с калиброванным отверстием, диаметр (d) которого обеспечивает необходимый расход воды при давлении (p), поддерживаемом в коллекторе (табл.2.11). Предпочтительное давление, поддерживаемое в коллекторе, составляет 0,4-0,8 МПа.

Таблица 2.11

Расчетные значения расхода воды (л/ч) через штуцер с диаметром d

Давление воды в водопроводе, МПа	Диаметр отверстия в штуцере d, мм						
	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
0,2	53	83	119	162	212	269	332
0,3	65	101	146	199	260	329	406
0,4	75	117	169	230	300	380	469
0,5	84	131	189	257	336	425	524
0,6	92	143	207	287	368	465	575

2.9. Контроль качества воды

Вода, используемая в гальваническом производстве, должна проходить химико-бактериологический и технологический контроль.

Химико-бактериологический контроль осуществляется ЦЗЛ или химической лабораторией гальванического цеха на основании стандартных унифицированных методик контроля качества воды.

Технологический контроль осуществляется по основным показателям качества воды: мутности, рН, Eh, электрической проводимости, содержанию ионов тяжелых металлов, фторидов и

др. Для технологического контроля мутности НПО "Аналитприбор" (г.Тбилиси) разработало ряд приборов, основанных на турбодимитрическом методе измерения (табл.2.12). Контроль кислотности растворов осуществляется с помощью промышленных иономеров или рН-метров. Комплект промышленного рН-метра состоит из чувствительного элемента (датчика), преобразователя и регистрирующего потенциометра. Выпускаются датчики погружные ДПг-4М и проточные ДМ-5М с диаметром проходного отверстия 300 мм. В пределах рН от -1 до +14 в качестве преобразователей применяют приборы П-201 и П-201Н. Для контроля Eh используют иономеры с редоксметрическими электродами ЭЗ-01, ЭТП-02, ЭО-01, ЭА-2 и др. Для определения концентрации отдельных ионов в воде применяют ионселективные электроды в комплекте с приведенными выше приборами, например электрод ЭСЛ-51Г-04 на ионы натрия, ЭСЛ-51-07 - натрия и серебра, ЭСЛ-91-07 - аммония, ЭМ-CN-01 - цианидов, ЭМ-Cl-01 - хлоридов, ЭМ-NO₃ -01 - нитратного азота, ЭМ-Mg-01 - магния, ЭСС-01 - сульфидов и серебра. Промышленные кондуктометры контролируют суммарное содержание электролитов (неорганических загрязнений) в промывных и сточных водах по общей удельной электрической проводимости. Рекомендуется для применения кондуктометр АКК-201. Широкое распространение получили промышленные автоматические кондуктометры. Выпускаемые кондуктометры КК-1 - проточного типа с двухэлектродным датчиком, КК-2 и КК-3 - погружного типа с четырехэлектродным датчиком. Приборы имеют искробезопасный выход на датчик, который может быть установлен в помещениях всех классов, где возможно наличие паровоздушных смесей категорий 1,2,3 и групп А, Б, Г, а также водородовоздушной смеси.

Таблица 2.12

Характеристика турбодиметров

Марка прибора	Диапазон измерения, мг/л	Область применения
ТВ-346	0-3;0-10;0-20;0-500	Природные воды
ТВ-205	5-50; 5-500	Природные и сточные воды
М-101	20-500	Природные и сточные воды
Ф-201	5-500	Природные и очищенные сточные воды

РАЗДЕЛ 3. СОСТАВ И ОБЪЕМ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

3.1. Состав и объем сточных вод от отдельных технологических процессов

Операции обработки поверхности и нанесения покрытий разделяются друг от друга операциями промывки, вследствие чего гальванопроизводство неразрывно связано со сбросом отработанных промывных вод.

Объем, количественный и качественный состав стоков зависит от расхода воды на промывку и применяемой схемы промывки, а также от составов технологических растворов и степени сложности профиля деталей. Причем, если два последних фактора для конкретного техпроцесса имеют заданные значения, то расход воды и схема промывки могут меняться как в зависимости от применяемого оборудования, так и по другим объективным причинам.

В свою очередь, объем, количественный и качественный состав промывных и сточных вод определяют состав очистного оборудования, эффективность его работы и в конечном итоге экологическое воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Таким образом, рационализация водопотребления через выбор применяемого оборудования и схемы промывки приводит к формированию сточных вод, оптимальных по объему, количественному и качественному составу с точки зрения технических характеристик очистного оборудования и, тем самым, снижает экологическую опасность гальванопроизводства.

Так например, многоступенчатая противоточная промывка при прочих равных условиях обеспечивает меньший расход воды и, следовательно, большие концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистку.

В данном разделе в качестве примера представлены два варианта гальванических линий (для наиболее распространенных технологических процессов), первый из которых представляет собой наиболее ресурсосберегающую автоматизированную линию, укомплектованную двухкаскадными ваннами противоточной промывки, второй вариант - широко распространенную в

мелкосерийном производстве линию из стационарных ванн ручного обслуживания, укомплектованную одинарными ваннами одноступенчатой промывки (рис.3.1-3.9), а также участки черновой подготовки деталей и удаления недоброкачественных покрытий (рис.3.10-3.11). Объемы промывных вод рассчитаны по формулам, представленным в табл.2.6, качественный состав сточных вод соответствует составу применяемых растворов, а количественный состав сточных вод рассчитан по формулам (2.20), (2.24), (2.25) и (2.26). Другие варианты линий в данном разделе не рассматриваются; промежуточные значения объемов водопотребления достигаются в автоматизированной линии путем регулировки дозирующих устройств.

Рассмотрим пример расчета объема сточных вод и концентрации загрязнений в них. Дано: годовая программа декоративного цинкования стальных деталей 30000 м²; двухсменный режим работы; средняя толщина покрытия 9 мкм с хроматной пассивацией; максимальные габариты деталей 800x200x500 мм (обработка деталей на подвесках).

1) Выбираем растворы и электролиты:

а) декоративного цинкования следующего состава (г/л):

цинк хлористый	60-120
калий хлористый	180-220
борная кислота	15-25
добавка ЦКН-1	1-8 мл/л
добавка ЦКН-2	40-60 мл/л

рабочий режим цинкования: катодная плотность тока 1-3 А/дм² (опт. 2 А/дм²), температура раствора 18-25 °С, рН 4,5-5,5, скорость осаждения до 40 мкм/час (опт. 25 мкм/час)

б) электрохимического обезжиривания (г/л):

натр едкий	15-35
тринатрийфосфат	15-35
сода кальцинированная	15-35
синтаמיד-5	2-3

температура 50-70 °С, время обработки 5-10 мин

в) активирования стали:

кислота соляная	50-100 г/л	время обработки 0,15-1,0 мин.
-----------------	------------	-------------------------------

г) осветления цинкового покрытия:

кислота азотная	10-30 г/л	время обработки 0,08-0,25 мин
-----------------	-----------	-------------------------------

д) хроматирования цинкового покрытия:

двухромовоокислый натрий	100-150 г/л,
кислота серная	8-10 г/л

время обработки 0,1-0,3 мин.

2) Выбираем необходимое основное оборудование.

Рассмотрим два варианта выполнения заданной программы по цинкованию:

вариант 1 - автоматическая линия типа АГ-42 или АЛГ,

вариант 2 - линия из стационарных ванн ручного обслуживания.

Для варианта № 1 по каталогам на гальванические линии выбираем внутренние размеры ванн основных операций (лимитирующих - электрохимического обезжиривания и цинкования), по которым производится подсчет количества ванн, 1100x550x900 мм; для варианта № 2 по ОСТ 2 П65 -1-80 выбираем для тех же операций тип ванны с размерами 1250x710x800 мм.

3) Рассчитываем количество ванн основных (лимитирующих) технологических операций по следующей формуле:

$$N = \frac{S \cdot (t_o + t_k)}{f \cdot 60 \cdot T_o \cdot K_k},$$

где N - количество ванн (округляется до целого числа в большую сторону);

S - годовая программа, м²;

t_o - продолжительность процесса, проходящего в ванне, мин;

t_k - продолжительность загрузки-выгрузки ванны, мин;

f - единовременная загрузка ванны (см. табл.3.1.), м²;

T_o - годовой фонд времени работы оборудования, ч (при двухсменной работе - 3810 для автоматизированного и механизированного оборудования, 4015 для стационарных ванн);

K_k - коэффициент загрузки линии и ванн (0,8-0,9).

Принимаем приблизительно время загрузки-выгрузки ванн t_k = 1 мин; единовременную загрузку для всех ванн принимаем равной единовременной загрузке лимитирующей операции, т.е. самой продолжительной f=0,7 м² (табл.3.1 по цинкованию, исходя из длины катодной штанги); для 2-сменной работы вариант 1- T_o = 3810 ч, вариант 2- T_o = 4015 ч; для обоих вариантов линии принимаем K_k=0,85; продолжительность электрохимического обезжиривания t_o=10 мин; продолжительность цинкования рассчитываем, исходя из

требуемой толщины покрытия (9 мкм) и скорости нанесения покрытия при рабочих режимах $t_o = 21$ мин:

вариант 1

вариант 2

$$N_{обез} = \frac{30000 \times (10 + 1)}{0,7 \times 60 \times 3810 \times 0,85} = 2,43$$

$$N_{обез} = \frac{30000 \times (10 + 1)}{0,7 \times 60 \times 4015 \times 0,85} = 2,3$$

принимаем $N_{обез.} = 3$ шт.

принимаем $N_{обез.} = 3$ шт.

$$N_{Zn} = \frac{3000 \times (21 + 1)}{0,7 \times 60 \times 3810 \times 0,85} = 4,85$$

$$N_{Zn} = \frac{3000 \times (21 + 1)}{0,7 \times 60 \times 4015 \times 0,85} = 4,6$$

принимаем $N_{цинк.} = 5$ шт.

принимаем $N_{цинк.} = 5$ шт.

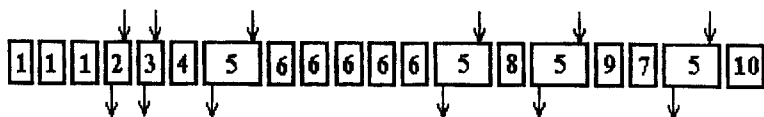
Для всех остальных технологических операций в виду малой продолжительности обработки (менее 1 мин) принимаем необходимое количество ванн по 1 шт. для каждой операции.

Производительность линии цинкования рассчитываем по следующей формуле:

$$F = \frac{f \cdot K_k \cdot 60 \cdot N}{t_o + t_k} = \frac{0,7 \times 0,85 \times 60 \times 5}{21 + 1} = 8,1 \text{ м}^2 / \text{ч}$$

4) Составляем компоновки линий.

вариант № 1



вариант № 2



Наименование позиций : 1-электрохимическое обезжиривание, 2-горячая промывка, 3-холодная промывка, 4-активация, 5-двухкаскадная промывка, 6-цинкование, 7-улавливание, 8-осветление, 9-хроматирование, 10-сушка.

Таблица 3.1

Норма загрузки ванн

Норма загрузки ванн (м ² /погонный метр штанги) при обработке деталей на подвесках				
Вид покрытия	Глубина ванны, м			
	0,6	0,8	1,0	
Щелочные и цианистые электролиты:				
Цинкование мелких деталей средних деталей крупных деталей	0,5	0,6-0,7	0,7-0,8	
	0,7	0,8	0,9	
	0,4	0,5	0,7	
Меднение	0,5	0,6-0,7	0,7-0,8	
Серебрение	0,4	0,5	0,6	
Лужение	0,5	0,7	0,8	
Кадмирование мелких деталей средних деталей крупных деталей	0,5	0,6-0,7	0,7-0,8	
	0,7	0,8	0,9	
	0,4-0,5	0,5-0,7	0,7-0,8	
Кислые электролиты:				
Никелирование, меднение	0,3-0,4	0,5-0,6	0,6-0,7	
Цинкование аммиакатное	0,4-0,6	0,5-0,7	0,6-0,8	
Хромирование декоративное износостойкое		0,4-0,5	0,4-0,5	
		0,2-0,3	0,2-0,3	
Анодирование электроизоляционное, твердое		1,5	1,5-1,8	
Электрополирование		0,2-0,3	0,2-0,3	
Лужение	0,4-0,6	0,5-0,7	0,6-0,8	
Сплав олово-висмут		0,7	0,6-0,8	
Сплав олово-цинк			0,6-0,8	
Сплав никель-кобальт, медь-цинк			0,6-0,8	
Химическая обработка:				
Фосфатирование стали			1,2-1,5	
Оксидное и Окс-фос покрытие алюминия			1,2-1,5	
Оксидирование стали, меди насыпью			8,0-10,0	
Оксидирование магниевого литья			0,6-0,8	
Норма загрузки ванн (м²) при обработке деталей насыпью				
Вид покрытия	Объем барабана, колокола, л			
	2,5-10	20	50	80
Щелочные, цианистые:				
Цинкование в колоколах в барабанах		1	1,5	2
		1,5	3	4
Меднение в колоколах		1	1,5	2
Серебрение в колоколах в барабанах	0,2-0,5	1	1,5	2
	1	1,5	3	4
Лужение в колоколах	0,5	1	1,5	2
Кадмирование в колоколах в барабанах	0,5	1	1,5	2
	1	1,5	3	4
Кислые:				
Никелирование и меднение в колоколах в барабанах		1	1,5	
		1,5	3	4
Цинкование аммиакатное в колоколах в барабанах		1	1,5	
		1,5	3	4
Лужение в колоколах		1	1,5	

Различие между линиями состоит в схемах промывки: вариант 1 - двухкаскадная противоточная, вариант 2 - одинарная. Рассмотренные варианты являются самыми распространенными, но возможны и другие варианты.

5) Рассчитываем расход воды (Q) на промывку по формулам, представленным в табл. 2.6, и для удобства нормирования округляем до величины, кратной 50 л/ч; значения предельно допустимых концентраций (C_n) выбираем по табл.2.4, значения удельного выноса раствора (q) - по табл.2.5

<u>Вариант № 1</u>	(F=8,1 м ² /ч)
Электрохимическое обезжиривание	$C_o=35$ г/л, $C_n=0,1$ г/л, $q=0,3$ л/м ²
Горячая промывка	$Q=2 * 0,3 * 8,1 * (35:0,1)^{0,5} = 91$ л/ч \Rightarrow 100 л/ч
Холодная промывка	
Активация	$C_o=100$ г/л, $C_n=0,1$ г/л, $q=0,2$ л/м ²
Каскадная промывка	$Q=0,2 * 8,1 * (100:0,1)^{0,5} = 51$ л/ч \Rightarrow 100 л/ч
Цинкование	$C_o(Zn)=36$ г/л, $C_n=0,01$ г/л, $q=0,2$ л/м ²
Каскадная промывка	$Q=0,2 * 8,1 * (0,4 * 36:0,01)^{0,5} = 62$ л/ч \Rightarrow 100 л/ч
Осветление	$C_o=30$ г/л, $C_n=0,2$ г/л, $q=0,2$ л/м ²
Каскадная промывка	$Q=0,2 * 8,1 * (30:0,2)^{0,5} = 20$ л/ч \Rightarrow 20 л/ч
Хроматирование	$C_o(Cr)=53$ г/л, $C_n=0,01$ г/л, $q=0,3$ л/м ²
Улавливание	
Каскадная промывка	$Q=0,3 * 8,1 * (0,4 * 53:0,01)^{0,5} = 112$ л/ч \Rightarrow 150 л/ч
Сушка	

Таким образом, общий минимальный расход воды на промывку для варианта № 1 составляет 500 л/ч, и аналогично количество сточных вод составляет 500 л/ч, из них кисло-щелочные стоки 350 л/ч, хромсодержащие стоки 150 л/ч.

<u>Вариант № 2</u>	(F=8,1 м ² /ч)
Электрохимическое обезжиривание	$C_o=35$ г/л, $C_n=0,1$ г/л, $q=0,3$ л/м ²
Горячая промывка	$Q=2 * 0,3 * 8,1 * (35:0,1)^{0,5} = 91$ л/ч \Rightarrow 100 л/ч
Холодная промывка	
Активация	$C_o=100$ г/л, $C_n=0,1$ г/л, $q=0,2$ л/м ²
Холодная промывка	$Q=0,2 * 8,1 * 100 : 0,1 = 1620$ л/ч \Rightarrow 1650 л/ч
Цинкование	$C_o(Zn)=36$ г/л, $C_n=0,01$ г/л, $q=0,2$ л/м ²
Холодная промывка	$Q=0,2 * 8,1 * 36 : 0,01 = 5832$ л/ч \Rightarrow 5850 л/ч
Осветление	$C_o=30$ г/л, $C_n=0,2$ г/л, $q=0,2$ л/м ²
Холодная промывка	$Q=0,2 * 8,1 * 30 : 0,2 = 243$ л/ч \Rightarrow 250 л/ч
Хроматирование	$C_o(Cr)=53$ г/л, $C_n=0,01$ г/л, $q=0,3$ л/м ²
Улавливание	

Холодная промывка
Сушка

$$Q=0,3*8,1*0,4*53 : 0,01=5152 \text{ л/ч} \Rightarrow 5200 \text{ л/ч}$$

Таким образом, общий минимальный расход воды на промывку для варианта № 2 составляет 16450 л/ч, и, аналогично, количество сточных вод составляет 16450 л/ч, из них кислотно-щелочных стоков 11250 л/ч, хромосодержащих стоков 5200 л/ч.

6) Рассчитываем количество (P) и концентрацию загрязнений (C_к) в стоках. Считаем работу линий устоявшейся и ритмичной.

Наименование компонента	Максимальное количество загрязнений в стоках, г/ч $P=q * F * C_0$	Максимальная концентрация загрязнений в стоках, мг/л $C_k = P : Q$	
		вариант 1	вариант 2
<u>Кисло-щелочные стоки</u>		Q = 400 л/ч	Q = 11250 л/ч
NaOH	$0,3*8,1*35= 85$	213	7,6
Na ₃ P ₂ O ₄ ·12H ₂ O	$0,3*8,1*35= 85$	213	7,6
Na ₂ CO ₃	$0,3*8,1*35= 85$	213	7,6
Синтамид-5	$0,3* 8,1* 3 = 7$	17,5	0,6
HCl	$0,2*8,1*100=162$	405	14,4
ZnCl ₂	$0,2*8,1*120=194$	485	17,2
KCl	$0,2*8,1*220 =356$	890	32,0
H ₃ BO ₃	$0,2*8,1*25= 41$	103	3,6
ЦКН-1	$0,2*8,1*8 = 13$	32,5	1,2
ЦКН-2	$0,2*8,1*60= 97$	243	8,6
HNO ₃	$0,2*8,1*30= 49$	123	4,4
в том числе:			
Zn ²⁺ , мг-ион/л		231	8,2

Хромосодержащие стоки

Na ₂ Cr ₂ O ₇	$0,3*8,1*150=365$
H ₂ SO ₄	$0,3*8,1*10 =24$

в том числе:

Cr⁶⁺, мг-ион/л

Q = 150 л/ч	Q = 5200 л/ч
2430	70
160	4,6
851	25

7) Рассчитываем концентрацию загрязнений в ваннах улавливания после хроматирования (по Cr⁶⁺ в г-ион/л) по формуле 2.20:

вариант № 1

(объем уловителя 300 л)

вариант № 2

(объем уловителя 500 л)

$$\text{через 1 ч} \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 1}{300}}\right) = 0,43 \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 1}{500}}\right) = 0,26$$

$$\text{через 7 ч} \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 7}{300}}\right) = 2,92 \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 7}{500}}\right) = 1,77$$

(1 смена)

$$\text{через 15 ч} \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 15}{300}}\right) = 6,06 \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 15}{500}}\right) = 3,73$$

(2 смены)

$$\text{через 75 ч} \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 75}{300}}\right) = 24,13 \quad 53 \times \left(1 - e^{-\frac{0,2 \times 8,1 \times 75}{500}}\right) = 16,19$$

(1 неделя)

Аналогично рассчитываем объем и состав промывных и сточных вод от других линий и результаты расчетов сводим в табл. 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2

Объем промывных и сточных вод гальванических линий.

Наименование технологической операции	Удельный вынос раст-вора, л/м ²	Концентрация отмываемого компонента, г/л		Вариант линии № 1		Вариант линии № 2	
		в техно-логичес-кой ванне, С ₀	преде-льно допус-тимая, С _n	Номер формулы расчета расхода воды по табл.2.6	Расход воды, Q, л/ч	Номер формулы расчета расхода воды по табл.2.6	Расход воды, Q, л/ч
1	2	3	4	5	6	7	8
Гальваническая линия цинкования производительностью 8 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2.6	100	2.6	100
Активация	0,2	100	0,1	2.8	100	2.5	1650
Цинкование	0,2	57	0,01	2.8	150	2.5	9250
Осветление	0,2	30	0,2	2.8	50	2.5	250
Хроматирование	0,3	53	0,01	2.14	150	2.12	5200
Объем кисло-щелочных сточных вод					400	11250	
Объем хромсодержащих сточных вод					150	5200	
Гальваническая линия нанесения декоративного покрытия никель-хром производительностью по никелю 25 м ² /ч, по хрому 3 м ² /ч.							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2.8	150	2.5	2650
Активация	0,2	100	0,1	2.8	200	2.5	5000
Никелирование	0,2	52	0,01	2.14	250	2.12	10400
Хромирование	0,3	127	0,01	2.14	100	2.12	4600
Объем кисло-щелочных сточных вод					400	18050	
Объем хромсодержащих сточных вод					100	4600	

1	2	3	4	5	6	7	8
Гальваническая линия обработки алюминия производительностью 6 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2,8	100	2,5	700
Осветление	0,2	400	0,2	2,8	100	2,5	2400
Анодирование	0,2	200	0,01	2,8	200	2,5	24000
Наполнение хромпиком	0,3	16	0,01	2,8	100	2,5	1500
Наполнение красителем	0,2	10	0,005	2,8	100	2,5	1500
Химическое оксидирование	0,3	7	0,01	2,5	200	2,5	200
Электрохимическое окрашивание	0,2	6	0,01	2,5	200	2,5	200
Объём кисло-щелочных сточных вод					700	28800	
Объём хромсодержащих сточных вод					300	1700	
Гальваническая линия электрохимического полирования нержавеющей стали производительностью 12 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2,11	100	2,5	1300
Электрохимическое полирование	0,3	42	0,01	2,11	150	2,5	15200
Нейтрализация	0,3	50	0,1	2,8	100	2,5	1800
Осветление	0,2	6	0,01	2,8	100	2,5	1500
Объём кисло-щелочных сточных вод					300	4600	
Объём хромсодержащих сточных вод					150	15200	
Гальваническая линия меднения стальных деталей и химического оксидирования медного покрытия производительностью 5 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2,6	100	2,5	600
Активация	0,2	100	0,1	2,8	50	2,5	1000
Меднение	0,3	20	0,02	2,14	50	2,5	1500
Химическое оксидирование	0,3	60	0,1	2,8	50	2,5	1000
Объём кисло-щелочных сточных вод					250	4100	
Гальваническая линия никелирования производительностью 10 м ² /ч (на подвесках - 3 м ² /ч, в барабанах - 7 м ² /ч)							
Обезжиривание	0,3;0,6	35	0,1	2,6	200	2,5	1800
Активация	0,2;0,4	100	0,1	2,8	150	2,5	3400
Никелирование	0,2;0,4	52	0,01	2,14	200	2,5	17700
Объём кисло-щелочных сточных вод					550	22900	
Гальваническая линия нанесения покрытия олово-висмут производительностью 10 м ² /ч (на подвесках - 3 м ² /ч, в барабанах - 7 м ² /ч)							
Обезжиривание	0,3;0,6	35	0,1	2,6	200	2,5	1800
Активация	0,2;0,4	100	0,1	2,8	150	2,5	3400
Нанесение покрытия олово-висмут	0,2;0,4	35	0,01	2,14	150	2,5	12000
Объём кисло-щелочных сточных вод					500	17200	

1	2	3	4	5	6	7	8
Линия химического оксидирования стальных деталей на подвесках производительностью 5 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2,6	100	2,5	600
Активация	0,2	100	0,1	2,8	50	2,5	1000
Химическое оксидирование	0,45	750	0,2	2,6	300	2,5	8500
Объём кисло-щелочных сточных вод					450	10100	
Линия фосфатирования стальных деталей и деталей с цинковым покрытием на подвесках производительностью 15 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2,6	300	2,5	1600
Активация	0,2	100	0,1	2,8	100	2,5	3000
Химическое фосфатирование	0,2	25	0,02	2,6	300	2,5	3800
Объём кисло-щелочных сточных вод					700	8400	

Таблица 3.3

Состав промывных и сточных вод гальванических линий

Наименование компонента раствора	Макси- мальная концен- трация компо- нента в ванне, г/л	Макси- мальный вынос компо- нента, г/час	Вариант линии № 1		Вариант линии № 2	
			Максима- льная концен- трация в промыв- ной воде, мг/л	Максима- льная концен- трация в сточной воде*, мг/л	Максима- льная концен- трация в промыв- ной воде, мг/л	Максима- льная концен- трация в сточной воде*, мг/л
1	2	3	4	5	6	7
NaOH	35	84	840	210	840	7,5
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	84	840	210	840	7,5
Na ₂ CO ₃	35	84	840	210	840	7,5
Синтамид 5	3	7,2	72	18	72	0,6
HCl	100	160	1600	400	97	14
ZnCl ₂	120	192	1280	480	21	17
KCl	220	356	2373	890	38	32
H ₃ BO ₃	25	40	267	100	4,3	3,6
Добавка ЦКН-1	8	13	87	33	1,4	1,2
Добавка ЦКН-2	60	96	640	240	10	8,5
HNO ₃	30	48	960	120	192	4,3
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	150	360	2400	2400	69	69
H ₂ SO ₄	10	24	160	160	4,6	4,6

Гальваническая линия цинкования производительностью 8 м²/ч

NaOH	35	84	840	210	840	7,5
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	84	840	210	840	7,5
Na ₂ CO ₃	35	84	840	210	840	7,5
Синтамид 5	3	7,2	72	18	72	0,6
HCl	100	160	1600	400	97	14
ZnCl ₂	120	192	1280	480	21	17
KCl	220	356	2373	890	38	32
H ₃ BO ₃	25	40	267	100	4,3	3,6
Добавка ЦКН-1	8	13	87	33	1,4	1,2
Добавка ЦКН-2	60	96	640	240	10	8,5
HNO ₃	30	48	960	120	192	4,3
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	150	360	2400	2400	69	69
H ₂ SO ₄	10	24	160	160	4,6	4,6

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

Гальваническая линия нанесения декоративного покрытия никель-хром
производительностью по никелю 25 м²/ч, по хрому 3 м²/ч.

NaOH	35	263	1750	438	99	15
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	263	1750	438	99	15
Na ₂ CO ₃	35	263	1750	438	99	15
Сиитамид 5	3	23	150	38	8,5	1,2
HCl	100	500	2500	833	100	28
NiSO ₄ ·7H ₂ O	320	1600	6400	2667	154	89
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60	300	1200	500	29	17
H ₃ BO ₃	40	200	800	333	19	11
1,4-бутиндиол	0,5	2,5	10	4,2	0,2	0,1
Формалин	1,2	6	24	10	0,6	0,3
Хлорамин Б	2,5	13	50	21	1,2	0,7
CrO ₃	250	225	2250	2250	49	49
H ₂ SO ₄	2,5	2,3	23	23	0,5	0,5
Хромоксан	0,2	0,2	2	2	0,04	0,04

Гальваническая линия обработки алюминия производительностью 6 м²/ч

Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	63	630	90	90	2,2
Na ₂ CO ₃	35	63	630	90	90	2,2
Сиитамид 5	3	5,4	54	7,7	7,7	0,2
HNO ₃	400	480	4800	686	200	17
H ₂ SO ₄	200	240	1200	343	10	8,3
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	45	40	400	133	27	24
Краситель	10	6	60	8,6	4	0,2
Na ₂ CO ₃	60	18	90	60	90	11
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	20	6	30	20	30	3,5
NaOH	3	1	5	3,3	5	0,6
NiSO ₄ ·7H ₂ O	30	6	30	8,6	30	0,2
MgSO ₄ ·7H ₂ O	30	6	30	8,6	30	0,2
(NH ₄) ₂ SO ₄	30	6	30	8,6	30	0,2
H ₃ BO ₃	30	6	30	8,6	30	0,2

Гальваническая линия электрохимического полирования нержавеющей
стали производительностью 12 м²/ч

NaOH	35	126	1260	420	97	27
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	126	1260	420	97	27
Na ₂ CO ₃	35	126	1260	420	97	27
Сиитамид 5	3	11	110	37	8,5	2,4
H ₃ PO ₄	110	3960	26400	26400	261	261
H ₂ SO ₄	550	1980	13200	13200	130	130
CrO ₃	80	288	1920	1920	19	19
Na ₂ CO ₃	50	180	1800	6000	100	39
H ₂ SO ₄	6	14	140	47	9,3	3

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

Гальваническая линия меднения стальных деталей и химического оксидирования медного покрытия производительностью 5 м²/ч

NaOH	35	53	530	212	88	13
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	53	530	212	88	13
Na ₂ CO ₃	35	53	530	212	88	13
Синтаמיד 5	3	4,5	45	18	7,5	1
HCl	100	100	2000	400	100	24
CuSO ₄ ·5H ₂ O	80	120	2400	480	80	29
K ₄ P ₂ O ₇	400	600	1200	2400	400	146
Натрий сульфосалициловый	35	53	1060	212	35	13
NaOH	60	90	1800	360	90	22
K ₂ S ₂ O ₈	17	26	520	104	26	6,3

Гальваническая линия никелирования производительностью 10 м²/ч
(на подвесках - 3 м²/ч, в барабанах - 7 м²/ч)

NaOH	35	179	895	325	99	7,8
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	179	895	325	99	7,8
Na ₂ CO ₃	35	179	895	325	99	7,8
Синтаמיד 5	3	15	75	27	8,3	0,7
HCl	100	340	2267	618	100	15
NiSO ₄ ·7H ₂ O	320	1088	5440	1978	61	48
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60	204	1020	371	12	8,9
H ₃ BO ₃	40	136	680	247	7,7	5,9
1,4-бутиндиол	0,5	1,7	8,5	3	0,1	0,07
Формалин	1,2	4	20	7,3	0,2	0,17
Хлорами́н Б	2,5	8,5	43	15	0,5	0,4

Гальваническая линия нанесения покрытия олово-висмут
производительностью 10 м²/ч (на подвесках - 3 м²/ч, в барабанах - 7 м²/ч)

NaOH	35	179	895	358	99	10
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	179	895	358	99	10
Na ₂ CO ₃	35	179	895	358	99	10
Синтаמיד 5	3	15	75	30	8,3	0,9
HCl	100	340	2267	680	100	20
SnSO ₄	60	204	1360	408	17	12
H ₂ SO ₄	110	374	2493	748	31	22
Bi ₂ (SO ₄) ₃	1	3,4	23	6,8	0,3	0,2
Препарат ОС-20	20	68	453	136	5,7	4
Добавка БОС-2	6	20	133	40	1,7	1,2

1	2	3	4	5	6	7
Линия химического оксидирования стальных деталей на подвесках производительностью 5 м ² /ч						
NaOH	35	53	530	118	88	5,2
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	53	530	118	88	5,2
Na ₂ CO ₃	35	53	530	118	88	5,2
Синтаמיד 5	3	4,5	45	10	7,5	0,4
HCl	100	100	2000	222	100	9,9
NaOH	700	1050	3500	2333	124	104
NaNO ₃	100	150	500	333	18	15
NaNO ₂	250	375	1250	833	44	37

Линия фосфатирования стальных деталей и деталей с цинковым покрытием
на подвесках производительностью 15 м²/ч

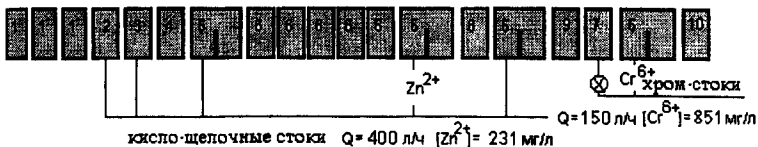
NaOH	35	158	527	226	99	19
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	158	527	226	99	19
Na ₂ CO ₃	35	158	527	226	99	19
Синтаמיד 5	3	14	47	20	8,8	1,7
HCl	100	300	3000	429	100	36
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	20	60	200	86	16	7,1
Zn(H ₂ PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	12	36	120	51	9,5	4,3
Ba(NO ₃) ₂	40	120	400	171	32	14

Примечание: * кисло-щелочные и хромсодержащие сточные воды сбрасываются на очистные сооружения по отдельным канализационным трубопроводам; концентрации компонентов в хромсодержащих стоках выделены рамкой.

Обобщенные результаты расчетов компоновок и производительности гальванических линий, а также объемов и состава сточных вод представлены в более наглядном виде на рис. 3.1-3.11.

В этом заключается начальный этап проектирования гальванического цеха. Следующий этап, описанный в главе 3.3, заключается в размещении линий в помещении цеха и расчете объемов и состава сточных вод для самых разнообразных, но реально приемлемых, систем промывок с последующим выбором оптимальной.

Вариант 1: Линия типа АЛГ-475. Расход воды 550 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 16450 л/час.

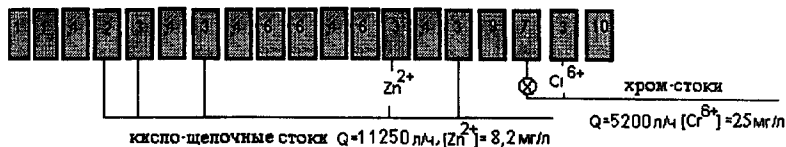
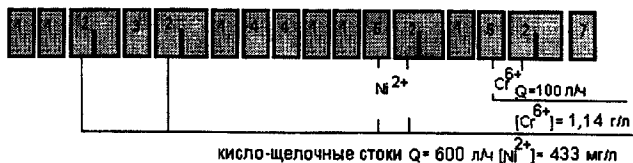


Рис. 3.1. Гальваническая линия цинкования (кадмирования) производительностью 8 м²/час: 1- электрохимическое обезжиривание, 2- горячая промывка, 3- холодная промывка, 4- активация, 5-каскадная промывка, 6-цинкование, 7-улавливание, 8-осветление, 9-хроматирование, 10-сушка.

Вариант 1: Линия типа АЛГ-335. Расход воды 700 л/час

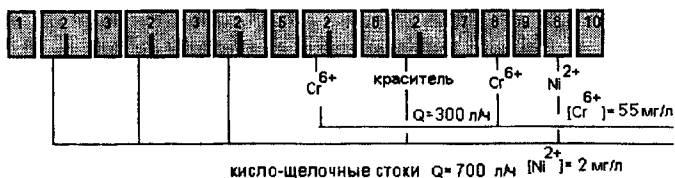


Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 22650 л/час.



Рис.3.2.Гальваническая линия нанесения декоративного покрытия (никель-хром) производительностью по никелированию 25 м²/ч, по хромированию 3 м²/ч: 1- электрохимическое обезжиривание, 2-каскадная промывка, 3- активация, 4- никелирование, 5- улавливание, 6- хромирование, 7- сушка, 8-холодная промывка.

Вариант 1: Линия типа АЛА-49. Расход воды 1000 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 30500 л/час.

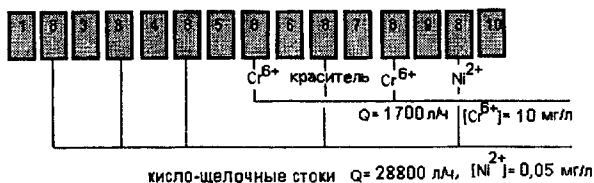
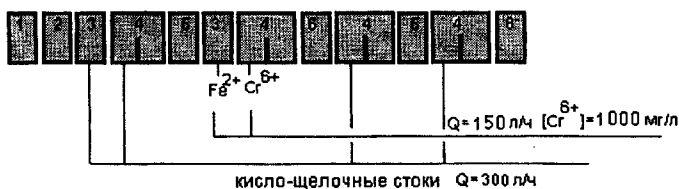


Рис. 3.3. Гальваническая линия обработки алюминия производительностью 6 м²/час: 1-химическое обезжиривание, 2-каскадная промывка, 3-осветление алюминия, 4-анодирование алюминия, 5-наполнение хромпиком, 6-наполнение красителем, 7-химическое оксидирование алюминия, 8-холодная промывка, 9-электрохимическое окрашивание алюминия, 10-сушка.

Вариант 1: Линия типа АЛГ-409 Расход воды 450 л/час

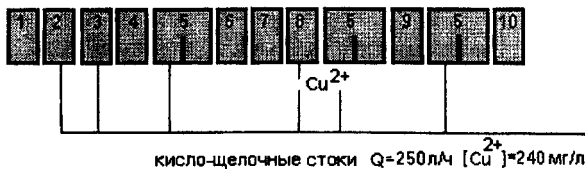


Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 19800 л/час.



Рис.3.4. Гальваническая линия электрохимического полирования нержавеющей стали производительностью 12 м²/час: 1-химическое обезжиривание, 2-электрохимическое обезжиривание, 3-горячая промывка, 4-каскадная промывка, 5-электрохимическое полирование, 6-нейтрализация, 7-осветление, 8-сушка, 9-холодная промывка.

Вариант 1: Линия типа АГ-42. Расход воды 250 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 4100 л/час.

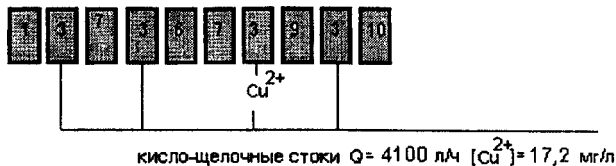
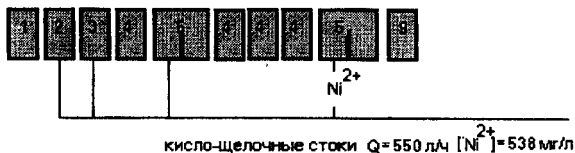


Рис. 3.5. Гальваническая линия меднения стальных деталей и химического оксидирования медного покрытия производительностью 5 м²/час:
1-электрохимическое обезжиривание, 2-горячая промывка, 3-холодная промывка, 4-активация, 5-каскадная промывка, 6-пирофосфатное меднение, 7-серноокисное меднение, 8-улавливание, 9-химическое оксидирование, 10-сушка.

Вариант 1: Линия типа АГ-42. Расход воды 550 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 22900л/час.

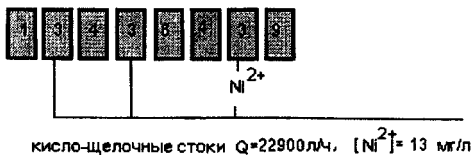
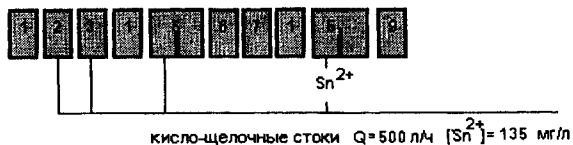


Рис. 3.6. Гальваническая линия никелирования производительностью 10 м²/час
(на подвесках - 3 м²/час, в барабанах - 7 м²/час):
1-электрохимическое обезжиривание, 2-горячая промывка, 3-холодная промывка, 4-активация, 5-каскадная промывка, 6-никелирование в барабанах, 7-никелирование на подвесках, 8-улавливание, 9-сушка.

Вариант 1: Линия типа АГ-42. Расход воды 500 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 20500 л/час.

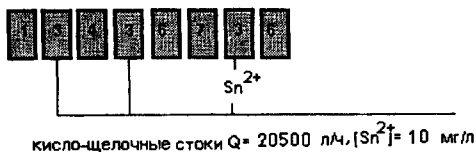


Рис. 3.7. Гальваническая линия нанесения покрытия олово-висмут производительностью 10 м²/час (на подвесках - 3 м²/час, в барабанах - 7 м²/час):
1-электрохимическое обезжиривание, 2-горячая промывка, 3-холодная промывка, 4-активация, 5-каскадная промывка, 6-нанесение покрытия в барабанах, 7-нанесение покрытия на подвесках, 8-улавливание, 9-сушка.

Вариант 1: Линия типа АЛХ-143, МЛХ-4М. Расход воды 450 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 10100 л/час.



Рис. 3.8. Линия химического оксидирования стальных деталей на подвесках производительностью 5 м²/час:
1-электрохимическое обезжиривание, 2-горячая промывка, 3-холодная промывка, 4-активация, 5-каскадная промывка, 6-химическое оксидирование, 7-обработка в мыльном растворе, 8-сушка, 9-пропитка маслом, 10-стекание масла.

Вариант 1: Линия типа АЛХ-78, АЛХ-153, МЛХ-85. Расход воды 700 л/час



Вариант 2: Стационарные ванны. Расход воды 8400 л/час.

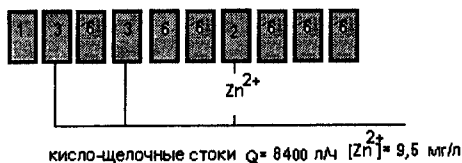


Рис. 3.9. Линия фосфатирования стальных деталей и деталей с цинковым или кадмиевым покрытием на подвесках производительностью 15 м²/час:
1-электрохимическое обезжиривание, 2-горячая промывка, 3-холодная промывка, 4-активация, 5-каскадная промывка, 6-химическое фосфатирование, 7-обработка в мыльном растворе, 8-сушка, 9-пропитка маслом, 10-стекание масла.

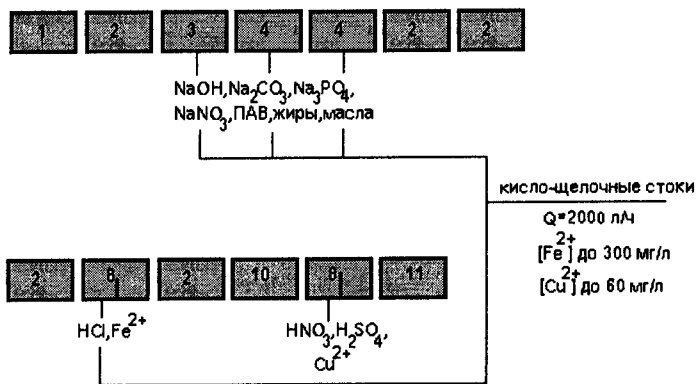


Рис. 3.10. Участок подготовки деталей из стали, меди и медных сплавов производительностью 30 м²/час:
1-химическое обезжиривание, 2-электрохимическое обезжиривание стали, 3-горячая промывка, 4-холодная промывка, 5-электрохимическое обезжиривание меди, 6-рыхление окалины на медных сплавах, 7-травление стали, 8-каскадная промывка, 9-пассивирование стали, 10-травление меди, 11-сушка.

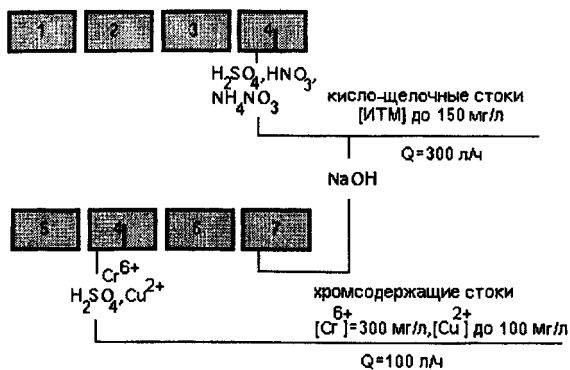


Рис. 3.11. Участок снятия недоброкачественных цинковых, кадмиевых, медных, никелевых и хромовых покрытий:

1-снятие никелевого покрытия, 2-снятие кадмиевого покрытия, 3-снятие цинкового покрытия, 4-каскадная промывка, 5-снятие медного покрытия, 6-снятие хромового покрытия, 7-холодная промывка, ИТМ - ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} .

3.2. Состав и объём общих сточных вод от цеха (участка) гальванопокрытий

Все гальванические цеха (участки) условно можно разделить на три группы:

первая группа - цеха мелких серий на основе линий из стационарных ванн ручного обслуживания; вторая группа - цеха на основе наиболее ресурсосберегающих автоматизированных линий; третья группа - цеха, имеющие в своем составе автоматизированные, механизированные линии и стационарные ванны.

Первая группа цехов характеризуется ненормированным и, как правило, завышенным удельным расходом воды и минимальной концентрацией загрязнений в сточных водах. Вторая группа цехов характеризуется минимальным удельным расходом воды и, следовательно, максимальной концентрацией загрязнений в сточных водах. Третья группа цехов занимает промежуточное положение. Для большей наглядности результатов рассмотрим цех первой группы (вариант I рис.3.12): гальванические линии составлены из стационарных ванн, расположенных поперек оси линии, и снабжены механизированным устройством для перемещения подвесочных приспособлений. Выбираем виды покрытий, имеющие наибольшее распространение в промышленности: цинкование - 2 линии (рис.3.1) общей производительностью 16 м²/ч; нанесение покрытия никель-хром - 1 линия (рис.3.2) производительностью по никелированию 25 м²/ч и по хромированию 3 м²/ч; обработка алюминия - 1 линия (рис.3.3) производительностью 6 м²/ч; электрополирование нержавеющей стали - 1 линия (рис. 3.4) производительностью 12 м²/ч и нанесение покрытия сплавом олово-висмут - 1 линия (рис.3.7) производительностью 10 м²/ч (3 м²/ч на подвесках и 7 м²/ч в барабанах).

Промывка деталей осуществляется в одинарных ваннах, последовательность операций промывки традиционная, т.е. детали проходят все позиции на гальванических линиях последовательно одну за другой. Такую систему промывки обозначим как схема 1 промывки.

Для изменения количественного состава сточных вод от рассматриваемого варианта I цеха изменим систему промывки. В первую очередь заменим ванны улавливания на одинарные ванны

промывки – получим схему 2 промывки. Затем изменим последовательность операций промывки, т.е. последовательность прохождения деталями позиций линии (см.рис.3.13) – получаем схему 3 промывки. Последовательность операций промывки изменена в соответствии с п.2.7.2 после следующих технологических ванн: активации, цинкования, осветления цинкового покрытия (линия цинкования); обезжиривания, активации (линия нанесения покрытия никель-хром); обезжиривания, осветления алюминия, анодирования, наполнения хромпиком (линия обработки алюминия); обезжиривания, электрохимического полирования, нейтрализации, осветления (линия электрохимического полирования); обезжиривания, активации, нанесения покрытия олово-висмут (линия 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 (см. п. 2.6.3). Традиционные и измененные последовательности промывочных операций для установленных в цехе линий представлены на рис.3.13. Таким образом, для каждой схемы промывок из-за изменения условий промывки получаем сточные воды, отличающиеся по расходу и количественному составу (табл.3.4).

Возможен еще один вариант цеха, когда имеются свободные производственные площади. В этом случае (вариант II – рис.3.12) при той же производительности по видам покрытий можно резко изменить расход и количественный состав сточных вод за счет организации более экономичных систем промывок с использованием многокаскадных ванн промывки. Для этого произведем следующие изменения: одинарную ванну промывки заменим на двухкаскадную ванну промывки после обезжиривания в линиях олово-висмут и электрополирования, после активации во всех линиях, после операций осветления и анодирования алюминия, наполнения оксидного покрытия хромпиком и красителем в линии обработки алюминия, после операций нейтрализации и осветления в линии электрополирования, а также после операции нанесения покрытия олово-висмут в линии олово-висмут; одинарную ванну промывки заменим на трехкаскадную ванну после операции цинкования в линии цинкования; ванну улавливания и ванну одинарной промывки заменим на двухкаскадную ванну промывки

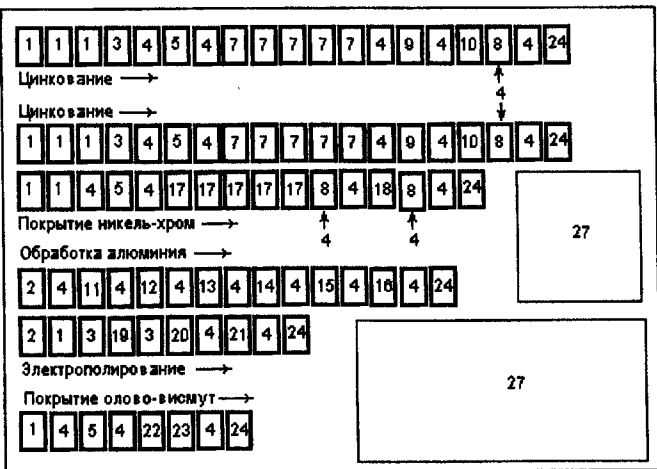
после никелирования в линии никель-хром и после хромирования в линии цинкования; дополнительно установим двухкаскадную ванну промывки после горячей ванны промывки после операции электрохимического полирования в линии электрополирования; заменяем проточную ванну промывки на пять ванн улавливания после хромирования в линии никель-хром, в сумме получив шесть ванн улавливания и полностью исключив образование сточных вод после данной операции: промывная вода полностью возвращается в ванну хромирования, компенсируя потери от испарения воды и уноса в вентиляцию.

Площадь цеха, отведенная под участки монтажа-демонтажа подвесочных приспособлений (поз.6), в обоих вариантах одинакова. Общая площадь цеха в результате установки новых промывочных ванн (вариант II) увеличилась на 20 %.

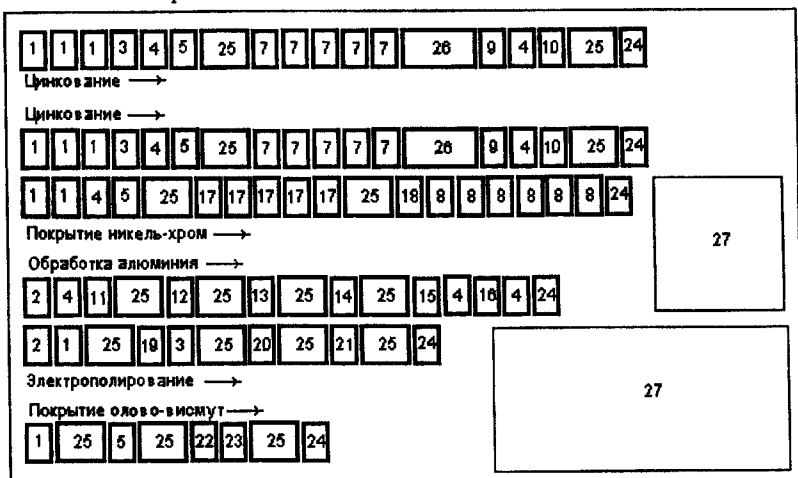
Таким образом для одного и того же состава гальванического цеха получаем четыре схемы промывок: три – без каких-либо серьезных переделок в цехе (вариант I цеха) и одну – за счет модернизации ванн промывок с использованием дополнительных площадей (вариант II цеха)

Теперь для каждой схемы промывок рассчитаем расход воды на промывку для каждой отдельной операции, для каждой гальванической линии и по цеху в целом, а также состав промывных и сточных вод.

Результаты расчетов расхода воды (объемов промывных и сточных вод), представленные в табл.3.4, показывают, что даже при 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 на проточную промывную ванну позволила в среднем в 15 раз сократить расход воды, в то же время за счет изменения последовательности промывок удалось уменьшить водопотребление более чем в 20 раз, а на некоторых операциях - более чем в 50 раз, что вытекает из сравнения формулы (2.12) с формулой (2.6) и формулы (2.5) с формулой (2.6) соответственно. Однако надо отметить, что выполнение схемы 3, т.е. изменение последовательности операций промывки, связано со значительным неудобством для гальваников, обслуживающих линии, хотя и позволяет достигать таких же объемов водопотребления, как и за



Вариант I



Вариант II

Рис. 3.12. Варианты размещения оборудования гальванического цеха: 1 - электрохимическое обезжиривание, 2 - химическое обезжиривание, 3 - горячая промывка, 4 - холодная промывка, 5 - активация, 6 - участки монтажа-демонтажа подвесочных приспособлений, 7 - цинкование, 8 - улавливание, 9 - осветление, 10 - хроматирование, 11 - осветление 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 - осветление полированных деталей, 22 - нанесение покрытия олово-висмут на барабанах, 23 - нанесение покрытия олово-висмут на подвесках, 24 - сушка, 25 - двухкаскадная промывка, 26 - трехкаскадная промывка.

счет увеличения площади гальванического цеха. В то же время расширение гальванического цеха связано не только с изготовлением и установкой новых ванн, но и с перемонтажом водопроводов, паропроводов, канализационной сети, вентиляционной системы и электропроводки.

Цинкование

1	1	1	3	4	5	4	7	7	7	7	7	4	9	4	10	8	4	24
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	---	---	----

№ позиции 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Традиционная последовательность позиций: 1(2,3)-4-5-6-7-8(9,10,11,12)-13-14-15-16-17-18-19

Изменная последовательность позиций: 1(2,3)-4-5-5-5-7-8(9,10,11,12)-13-15-14-15-17-16-17-18-19

Покрытие
никель-хром

1	1	4	5	4	17	17	17	17	17	8	4	18	8	4	24
---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	---	---	----	---	---	----

№ позиции 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

Традиционная последовательность позиций: 1(2)-3-4-5-6(7,8,9,10)-11-12-13-14-15-16

Изменная последовательность позиций: 1(2)-3-5-4-3-6-5(7,8,9,10)-11-12-13-14-15-16

Обработка
алюминия

2	4	11	4	12	4	13	4	14	4	15	4	16	4	24
---	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----	---	----

№ позиции 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15

Последовательность позиций: традиционная

изменная

анодирование с наполнением крошечкой 1-2-3-4-5-6-7-8-15 1-2-4-3-2-4-5-6-8-7-8-15

анодирование с наполнением красителя 1-2-3-4-5-6-9-10-15 1-2-4-3-2-4-5-6-10-9-10-14-15

химическое оксидирование 1-2-3-4-11-12-15 1-2-4-3-2-4-12-11-12-15

электрохимическое окрашивание 1-2-3-4-13-14-15 1-2-4-3-2-4-14-13-14-15

Электро-
полирование

2	1	3	19	3	20	4	21	4	24
---	---	---	----	---	----	---	----	---	----

№ позиции 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Традиционная последовательность позиций: 1(2)-3-4-5-6-7-8-9-10

Изменная последовательность позиций: 1(2)-3-7-4-5-7-6-7-9-8-9-10

Покрытие
олово-висмут

1	4	5	4	22	23	4	24
---	---	---	---	----	----	---	----

№ позиции 1 2 3 4 5 6 7 8

Традиционная последовательность позиций: 1-2-3-4-5(6)-7-8

Изменная последовательность позиций: 1-2-4-3-2-4-5(6)-4-7-8

Рис. 3.13. Традиционная и измененная последовательности операций промывки.
(номер ванн соответствует обозначениям на рис. 3.12)

Результаты расчетов состава промывных и сточных вод представлены в табл.3.5 и табл.3.6 соответственно. Кисло-щелочные и хромсодержащие промывные воды отводятся от линий по отдельным канализационным трубопроводам. Из промывных вод от отдельных операций складываются сточные воды цеха, причем, как видно из табл. 3.6, с преобладающим содержанием кислот над щелочными агентами. Кислая среда общих кисло-щелочных сточных вод характерна для большинства гальванических цехов. Исходя из уравнений реакций нейтрализации, недостаток щелочных

компонентов в кислото-щелочных стоках рассматриваемого цеха составляет приблизительно 400-500 г/ч в пересчете на NaOH.

Таблица 3.4

Объём промывных и сточных вод гальванического цеха

Наименование технологической операции	Удельный вынос, л/м ²	Концентрация отмываемого компонента, г/л		Расход воды (объём сточных вод), л/ч			
		в технологической ванне	предельно допустимая	Вариант цеха I			Вариант цеха II
				схема 1	схема 2	схема 3	
1	2	3	4	5	6	7	8
Гальваническая линия цинкования производительностью 8 м²/ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	100	100	100	100
Активация	0,2	100	0,1	1650	1650	150	50
Цинкование	0,2	57	0,01	9250	9250	250	50
Осветление	0,2	30	0,2	250	250	50	250
Хроматирование	0,3	53	0,01	5200	350	350	200
Всего по двум линиям				32900	23200	1800	1300
в т. ч.: объём кислото-щелочных стоков				22500	22500	1100	900
объём хромсодержащих стоков				10400	700	700	400
Гальваническая линия нанесения декоративного покрытия никель-хром производительностью по никелю 25 м²/ч, по хрому 3 м²/ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	2650	2650	300	2650
Активация	0,2	100	0,1	5000	5000	350	200
Никелирование	0,2	52	0,01	10400	750	750	400
Хромирование	0,3	127	0,01	4600	250	250	--
Всего по линии				22650	8650	1650	3250
в т. ч.: объём кислото-щелочных стоков				18050	8400	1400	3250
объём хромсодержащих стоков				4600	250	250	--
Гальваническая линия обработки алюминия производительностью 6 м²/ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	700	700	100	700
Осветление	0,2	400	0,2	2400	2400	150	100
Анодирование	0,2	200	0,01	24000	24000	350	200
Наполнение хромпиком	0,3	16	0,01	1500	1500	1500	50
Наполнение красителем	0,2	10	0,005	1500	1500	100	50
Химическое оксидирование	0,3	7	0,01	200	200	200	50
Электрохимическое окрашивание	0,2	6	0,01	200	200	200	50
Всего по линии				30500	30500	2600	1200
в т. ч.: объём кислото-щелочных стоков				28800	28800	900	1100
объём хромсодержащих стоков				1700	1700	1700	100

1	2	3	4	5	6	7	8
Гальваническая линия электрохимического полирования нержавеющей стали производительностью 12 м ² /ч							
Обезжиривание	0,3	35	0,1	1300	1300	150	100
Электрохимическое полирование	0,3	42	0,01	15200	15200	500	150
Нейтрализация	0,3	50	0,1	1800	1800	200	100
Осветление	0,2	6	0,01	1500	1500	150	100
Всего по линии				19800	19800	1000	450
в т. ч.: объём кисло-щелочных стоков				4600	4600	500	300
объём хромсодержащих стоков				15200	15200	500	150
Гальваническая линия нанесения покрытия олово-висмут производительностью 10 м ² /ч (иа подвесках - 3 м ² /ч и в барабанах - 7 м ² /ч)							
Обезжиривание	0,3 и 0,6	35	0,1	1800	1800	200	100
Активация	0,2 и 0,4	100	0,1	3400	3400	250	150
Нанесение покрытия олово-висмут	0,2 и 0,4	35	0,01	12000	12000	450	250
Всего по линии				17200	17200	900	500
в т. ч.: объём кисло-щелочных стоков				17200	17200	900	500
Всего по цеху				123050	99350	7950	6700
в т. ч.: объём кисло-щелочных стоков				91150	81500	4800	6050
объём хромсодержащих стоков				31900	17850	3150	650

Таблица 3.5

**Состав промывных вод,
поступающих непосредственно от ванн промывки**

Компонент раствора	Максимальная концентрация компонента в ванне, г/л	Максимальный вынос компонента, г/ч	Максимальная концентрация в промывных водах, мг/л			
			Вариант I			Вариант II
			Схема 1	Схема 2	Схема 3	
1	2	3	4	5	6	7
NaOH	35	84	840	840	840	840
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	84	840	840	840	840
Na ₂ CO ₃	35	84	840	840	840	840
Синтаמיד 5	3	7,2	72	72	72	72
HCl	100	160	97	97	1067	3200
ZnCl ₂	120	192	21	21	768	3840
(в т.ч. Zn ²⁺)	(57)	(92)	(10)	(10)	(368)	(1840)
KCl	220	356	38	38	1424	7120
H ₃ BO ₃	25	40	4,3	4,3	160	800

Гальваническая линия цинкования производительностью 8 м²/ч - 2 шт.

NaOH	35	84	840	840	840	840
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	84	840	840	840	840
Na ₂ CO ₃	35	84	840	840	840	840
Синтаמיד 5	3	7,2	72	72	72	72
HCl	100	160	97	97	1067	3200
ZnCl ₂	120	192	21	21	768	3840
(в т.ч. Zn ²⁺)	(57)	(92)	(10)	(10)	(368)	(1840)
KCl	220	356	38	38	1424	7120
H ₃ BO ₃	25	40	4,3	4,3	160	800

1	2	3	4	5	6	7
Добавка ЦКН-1	8	13	1,3	1,3	52	240
Добавка ЦКН-2	60	96	10	10	384	1920
HNO ₃	30	48	192	192	960	192
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	150	360	69	1029	1029	1800
(в т.ч. Cr ⁶⁺)	(53)	(126)	(24)	(360)	(360)	(630)
H ₂ SO ₄	10	24	4,6	69	69	120

Гальваническая линия нанесения декоративного покрытия никель-хром
производительностью по никелю 25 м²/ч, по хрому 3 м²/ч.

NaOH	35	263	99	99	877	99
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	263	99	99	877	99
Na ₂ CO ₃	35	263	99	99	877	99
Синтаמיד 5	3	23	8,7	8,7	77	8,7
HCl	100	500	100	100	1429	2500
NiSO ₄ ·7H ₂ O	320	1600	154	2133	2133	4000
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60	300	29	400	400	750
(в т.ч. Ni ²⁺)	(82)	(410)	(39)	(547)	(547)	(1025)
H ₃ BO ₃	40	200	19	267	267	500
1,4-бутиндиол	0,5	2,5	0,2	3,3	3,3	6,3
Формалин	1,2	6	0,6	8	8	15
Хлорамин Б	2,5	13	1,3	17	17	33
CrO ₃	250	225	49	900	900	-
(в т.ч. Cr ⁶⁺)	(130)	(117)	(25)	(467)	(467)	-
H ₂ SO ₄	2,5	2,3	0,5	9,2	9,2	-
Хромоксан	0,2	0,2	0,04	0,8	0,8	-

Гальваническая линия обработки алюминия производительностью 6 м²/ч

Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	63	90	90	630	90
Na ₂ CO ₃	35	63	90	90	630	90
Синтаמיד 5	3	5,4	7,7	7,7	54	7,7
HNO ₃	400	480	200	200	3200	4800
H ₂ SO ₄	200	240	10	10	686	1200
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	45	40	27	27	27	800
(в т.ч. Cr ⁶⁺)	(16)	(14)	(9,3)	(9,3)	(9,3)	(280)
Краситель	10	6	4	4	60	120
Na ₂ CO ₃	60	18	90	90	90	360
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	20	6	30	30	30	120
(в т.ч. Cr ⁶⁺)	(7)	(2,1)	(11)	(11)	(11)	(42)
NaOH	3	1	5	5	5	20
NiSO ₄ ·7H ₂ O	30	6	30	30	30	120
(в т.ч. Ni ²⁺)	(6,3)	(1,3)	(6,3)	(6,3)	(6,3)	(26)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	30	6	30	30	30	120
(NH ₄) ₂ SO ₄	30	6	30	30	30	120
H ₃ BO ₃	30	6	30	30	30	120

1	2	3	4	5	6	7
Гальваническая линия электрохимического полирования нержавеющей стали производительностью 12 м ² /ч						
NaOH	35	126	97	97	840	1260
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	126	97	97	840	1260
Na ₂ CO ₃	35	126	97	97	840	1260
Сиитамид 5	3	11	8,5	8,5	73	110
H ₃ PO ₄	110	3960	261	261	7920	26400
H ₂ SO ₄	550	1980	130	130	3960	13200
CrO ₃	80	288	19	19	576	1920
(в т.ч. Cr ⁶⁺)	(42)	(150)	(9,9)	(9,9)	(300)	(1000)
Na ₂ CO ₃	50	180	100	100	900	1800
H ₂ SO ₄	6	14	9,3	9,3	93	140

Гальваническая линия нанесения покрытия олово-висмут производительностью 10 м²/ч (на подвесках - 3 м²/ч и в барабанах - 7 м²/ч)

NaOH	35	179	99	99	895	1790
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	35	179	99	99	895	1790
Na ₂ CO ₃	35	179	99	99	895	1790
Синтамид 5	3	15	8,3	8,3	75	150
HCl	100	340	100	100	1360	2267
SnSO ₄	60	204	17	17	453	816
(в т.ч. Sn ²⁺)	(33)	(112)	(9,3)	(9,3)	(249)	(448)
H ₂ SO ₄	110	374	31	31	831	1496
Bi ₂ (SO ₄) ₃	1	3,4	0,3	0,3	7,6	14
Препарат ОС-20	20	68	5,7	5,7	151	272
Добавка БОС-2	6	20	1,7	1,7	44	80

Примечание: концентрации компонентов технологических растворов в хромсодержащих промывных водах выделены рамкой.

Такой подробный расчет расхода и состава всех промывных и сточных вод позволяет не только выявить основные источники загрязнения, но и проследить весь путь загрязнений (компонентов технологических ванн) от промывной ванны до общего цехового стока, а также по величине экологического критерия (см. гл.1.2) определить влияние каждого загрязнения на окружающую среду и подобрать соответствующее очистное оборудование.

Так, например, в результате организации различных схем промывок можно получить 8 видов цинксодержащих стоков, различающихся как по расходу, так и по концентрации ионов цинка: по схеме 1 поток 1 (непосредственно от ванны промывки после операции цинкования для каждой линии цинкования) расходом 9250 л/ч и концентрацией ионов цинка 10 мг/л и поток 2 (общецеховые кисло-щелочные стоки) расходом 91150 л/ч и

Состав сточных вод гальванического цеха

Наименование компонента раствора	Максимальный вынос компонента, г/ч	Максимальная концентрация в промывных водах, мг/л			
		Вариант цеха I			Вариант цеха II
		Схема 1	Схема 2	Схема 3	
<u>Кисло-щелочные стоки</u>					
NaOH	736	8,1	9	153	122
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	799	8,8	9,8	166	132
Na ₂ CO ₃	979	10,7	12	204	162
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6	0,07	0,07	1,3	1
(NH ₄) ₂ SO ₄	6	0,07	0,07	1,3	1
KCl	712	7,8	8,7	148	118
H ₂ SO ₄	628	6,9	7,7	131	104
HNO ₃	576	6,3	7,1	120	95
HCl	1160	13	14	242	192
H ₃ BO ₃	286	3,1	3,5	60	47
NiSO ₄ ·7H ₂ O	1600	18	20	333	264
NiCl ₂ ·6H ₂ O	300	3,3	3,4	63	50
SnSO ₄	204	2,2	2,5	43	34
Bi ₂ (SO ₄) ₃	3,4	0,04	0,04	0,7	0,6
ZnCl ₂	384	4,2	4,7	80	63
1,4-бутиндиол	2,5	0,03	0,03	0,5	0,4
Формалин	6	0,07	0,07	1,3	1
Хлорами Б	13	0,14	0,2	2,7	2,1
Краситель	6	0,07	0,07	1,3	1
Добавка ЦКН-1	26	0,3	0,3	5,4	4,3
Добавка ЦКН-2	192	2,1	2,4	40	32
Синтаמיד 5	69	0,8	0,8	14	11
Препарат ОС-20	68	0,7	0,8	14	11
Добавка БОС-2	20	0,2	0,2	4,2	3,3
в том числе:					
Zn ²⁺	184	2,0	2,3	38	30
Ni ²⁺	411	4,5	5,0	86	68
Sn ²⁺	112	1,2	1,4	23	19
<u>Хромосодержащие стоки</u>					
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	766	24	43	243	1178
CrO ₃	513	16	29	163	443
H ₂ SO ₄	2030	64	114	644	3123
H ₃ PO ₄	3960	124	222	1257	6092
Na ₂ CO ₃	18	0,6	1,0	5,7	28
NaOH	1	0,03	0,06	0,3	1,5
Хромоксан	0,2	0,006	0,01	0,06	-
в том числе:					
Cr ⁶⁺	535	17	30	170	643

концентрацией ионов цинка 2,0 мг/л; соответственно по схеме 2 поток 3 (от ванн промывки) - расход 9250 л/ч и концентрация ионов цинка 10 мг/л и поток 4 (цеховой к-щ сток) - расход 81500 л/ч и концентрация ионов цинка 2,3 мг/л; по схеме 3 поток 5 (от ванн промывки) - расход 250 л/ч и концентрация ионов цинка 368 мг/л и поток 6 (цеховой к-щ сток)- расход 4800 л/ч и концентрация ионов цинка 38 мг/л; для вариант 2 цеха поток 7 (от ванн промывки) - расход 50 л/ч и концентрация ионов цинка 1840 мг/л и поток 8 (цеховой к-щ сток) - расход 6050 л/ч и концентрация ионов цинка 30 мг/л. Из указанных выше цинксодержащих потоков можно выделить две группы потоков: стоки непосредственно от ванны промывки после операции цинкования с каждой линии цинкования (потоки № 1, 3, 5, 7) содержат только компоненты электролита цинкования, в то время, как общецеховые стоки (потоки № 2, 4, 6, 8) содержат компоненты всех применяемых в цехе электролитов, не содержащие хром. Такое же разнообразие стоков получается и по другим загрязнениям.

На основе сопоставления различных потоков по их расходам и содержанию компонентов технологических растворов с технологическими характеристиками очистного оборудования выбирают подходящие схемы промывок, то есть проводят адаптацию гальванического производства и систем очистки стоков, что подробно описано в разделе 5.

РАЗДЕЛ 4. БАЗОВЫЕ ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Сокращение поступления гальванических отходов в окружающую среду является важнейшей народнохозяйственной и социальной задачей.

Экологические проблемы гальванотехники привлекают к себе широкое внимание в основном из-за продолжающегося загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов (ИТМ).

По данным Минприроды в 1993 г. общий объем сточных вод по России составил 27,24 км³, с которыми в природные водные объекты сброшено 19,9 тыс.т нефтепродуктов, 5692 тыс.т сульфатов, 8373 тыс.т хлоридов, 55646 т общего фосфора, 48697 т железа, 815 т меди, 1150 т цинка, 581 т никеля, 12020 т алюминия, 585 т хрома, 12,4 т ртути, 116 т свинца, 1,2 т висмута, 0,96 т серебра, 7,1 т олова и 74 т кадмия.

Разнообразный ассортимент применяемых гальванических покрытий в гальванотехнике обуславливает многообразие загрязнений, находящихся в сточных водах. Исходя из фазового состояния вещества в растворе, все загрязнения можно подразделить на четыре группы:

- взвеси в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий;
- коллоиды и высокомолекулярные соединения;
- органические вещества, растворенные в воде;
- соли, кислоты, основания, растворенные в воде.

Для каждой из групп загрязнений существуют свои методы очистки. Так, для очистки воды от веществ первой группы загрязнений наиболее эффективны методы, основанные на использовании сил гравитации, флотации, адгезии. Для второй группы - коагуляционный метод. Загрязнения третьей группы наиболее эффективно извлекаются из воды в процессе адсорбционной очистки, а загрязнения четвертой группы, представляющие собой электролиты, удаляют из воды переводом ионов в малорастворимые соединения, используя для этого реагентный метод или методы обессоливания.

Если за основу классификации методов принять преобладающий процесс (или основное устройство) того или иного метода, то методы очистки можно разбить на семь групп:

- 1) механические; 2) химические; 3) коагуляционно-флотационные;
- 4) электрохимические; 5) сорбционные; 6) мембранные;
- 7) биологические.

Однако ни один из указанных методов самостоятельно не обеспечивает в полной мере выполнение современных требований: очистка до норм ПДК, особенно по ионам тяжелых металлов; возврат 90-95% воды в оборотный цикл; невысокая себестоимость очистки; малогабаритность установок, утилизация ценных компонентов (кислот, щелочей, металлов). Нереальность достижения экологических норм усугубляется плохим финансовым положением многих предприятий. Одним из путей выхода из этой ситуации являются совершенствование средств и методов очистки стоков и оптимизация организации очистных систем.

При больших объемах производства на локальных системах очистки целесообразно использовать электрохимические и мембранные методы (электролиз, электродиализ, электрофлотация), а общую систему очистки основывать на сочетании нескольких методов: реагентный и ионообмен, реагентный и электрофлотация, реагентный и электродиализ.

При небольшом объеме производства предпочтение следует отдать электрохимическим и мембранным методам.

Электрохимические методы очистки имеют ряд преимуществ перед химическими способами: упрощенная технологическая схема при эксплуатации производственных установок; легкая автоматизация их работы; меньшие производственные площади, необходимые для размещения очистных сооружений; возможность обработки сточных вод без их предварительного разбавления; неувеличение солесодержания стоков и уменьшение количества осадков после обработки сточных вод.

Ниже представлены принципиальные технологические схемы очистки сточных и промывных вод, отработанных растворов и электролитов, в основе которых представлены методы очистки как широко применяемые в процессах водоочистки (реагентный, ионообмен и др.), так и наиболее прогрессивные и эффективные (мембранные и электрохимические).

4.1. Реагентный метод

4.1.1. Реагентная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов осуществляется путем перевода ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения (гидроксиды или основные карбонаты) при нейтрализации сточных вод с помощью различных щелочных реагентов (гидроксидов кальция, натрия, магния, оксидов кальция, карбонатов натрия, кальция, магния). В табл. 4.2 представлены значения рН осаждения гидроксидов металлов и остаточные концентрации ионов металлов в сточной воде.

При нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком, содержащим значительное количество известняка, а также растворами соды некоторые ионы тяжелых металлов (например, цинк, медь и др.) осаждаются в виде соответствующих основных карбонатов. Последние менее растворимы в воде, чем соответствующие гидроксиды. Поэтому при образовании основных карбонатов происходит более полный переход ионов тяжелых металлов в малорастворимую форму. Кроме того, основные карбонаты большинства металлов начинают осаждаться при более низких значениях рН, чем соответствующие гидроксиды.

Таблица 4.2

Значения величины рН осаждения гидроксидов металлов и остаточная концентрация ионов металлов

Формула гидроксида	Величина рН начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона 0,01 М	Величина рН полного осаждения (остаточная концентрация менее 10^{-5} М)	Величина рН начала растворения	Остаточная концентрация иона металла, наблюдаемая на практике при рН 8,5-9,0, мг/л
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	7,5	9,7	13,5	0,3-1,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,3	4,1	14,0	0,3-0,5
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,4	8,0	10,5	0,1-0,05
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4,9	6,8	12,0	0,1-0,05
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,7	9,5-10,0	-	0,25-0,75
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0	5,2	7,8	0,1-0,5
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,2	9,7-10,5	-	2,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,5	8,0-10,0	-	0,1-0,15
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8,8	10,4	14,0	1,8-2,0

Практикой очистки сточных вод установлено также, что при совместном осаждении гидроксидов двух или нескольких металлов при одной и той же величине рН достигаются лучшие результаты, чем при отдельном осаждении каждого из металлов. При локальном обезвреживании кадмий-, никель-, цинксодержащих потоков в качестве щелочного реагента рекомендуется использовать известь (лучше третьего сорта, содержащую CaCO_3). При этом расход извести составляет на 1 весовую часть (в.ч.) кадмия - 0,5 в.ч. CaO , никеля - 0,8 в.ч. CaO , цинка - 1,2 в.ч. CaO . На рис.4.2 представлена принципиальная схема реagentной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. При объемах сточных вод до 30 м³/ч обычно рекомендуется периодическая схема очистки, а при больших - смешанная или непрерывная.

Осаждение образующихся в процессе реagentной обработки нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках (предпочтительно вертикальных с нисходяще-восходящим движением воды, можно в тонкослойных полочных отстойниках). Число отстойников принимается не менее двух, оба рабочие. Продолжительность отстаивания составляет не менее 2-х часов.

Для ускорения осветления нейтрализованных сточных вод рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт - полиакриламид (в виде 0,1 %-ного раствора) в количестве 2-5 г на 1 м³ сточных вод в зависимости от содержания ионов металлов (чем меньше суммарная концентрация ионов металлов, тем больше доза флокулянта). Добавление полиакриламида к сточным водам рекомендуется проводить перед их поступлением в отстойник (после их выхода из камеры реакции).

Влажность осадка после отстойников 98-99,5%. Для снижения влажности осадка рекомендуется дополнительное отстаивание в шламоуплотнителе в течение 3-5 суток. Влажность осадка после шламоуплотнителя 95-97%. Осадок из шламоуплотнителя подается на узел обезвоживания (вакуум-фильтрация, фильтр-прессование, центрифугирование). Влажность осадка после вакуум-фильтра типа БОУ и БсхОУ составляет 80-85%, после центрифуги типа ОГШ - 72-79%, после фильтр-пресса типа ФПАКМ - 65-70%.

В отдельных случаях перед сбросом очищенных сточных вод в канализацию или при последующем их обессоливании методами ионного обмена или электролиза требуется снижение

концентрации взвешенных веществ в очищенной воде. Осветление стока в данном случае осуществляется путем фильтрования через фильтры с песчаной или двухслойной загрузкой (песок, керамзит), а также через фильтры с плавающей загрузкой типа ФПЗ.

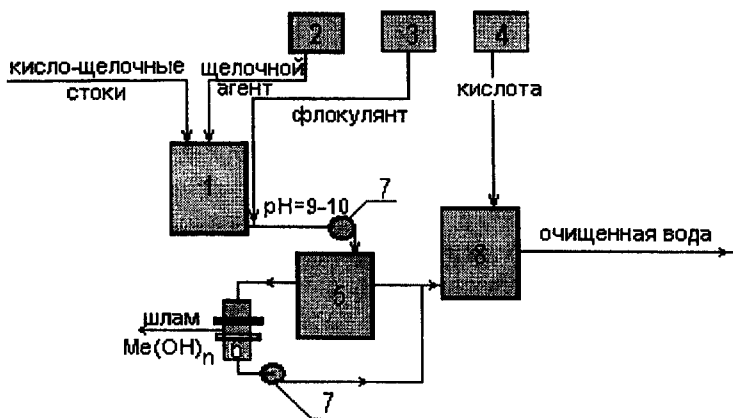


Рис.4.2. Принципиальная схема реагентной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: 1-реактор-нейтрализатор кисло-щелочных стоков, 2-дозатор щелочного агента, 3-дозатор флокулянта, 4-дозатор раствора кислоты, 5-отстойник, 6-механический фильтр, 7-насос, 8-нейтрализатор очищенной воды.

В последнее время находит практическое применение ферритный метод (метод ферритизации), как модификация реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью железосодержащих реагентов.

Железо, будучи элементом побочной подгруппы VIII группы, проявляет значительную химическую активность, обладает высокой приверженностью к аллотропическим модификациям и пространственно-фазовым превращениям. Железо образует множество соединений как стехиометрического состава, так и бертоллидного характера. Последние играют важную роль при проявлении железосодержащими реагентами коагулирующего и адсорбционного действия.

Очистка сточных вод методом ферритизации заключается в сорбции примесей (в т.ч. ионов тяжелых металлов) магнитными гидроокисями железа, образовании ферритов с последующей топохимической реакцией захвата сорбированных веществ

кристаллической решеткой феррита. Ферриты - это производные гипотетической железистой кислоты HFeO_2 , в которой ионы водорода замещены ионами металлов.

Основным реагентом ферритизационной обработки сточных вод служит гидрат сернокислого закисного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, являющийся отходом производства двуокиси титана или травления стали.

При добавлении щелочи к водному раствору железного купороса, начиная с pH 7,7, образуется хлопьевидный желтовато-белый осадок. Под воздействием воздуха он приобретает коричневатый оттенок, обусловленный возникновением аддукта $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Последний чрезвычайно активен, может превращаться в зависимости от состава раствора, pH и температуры в следующие соединения:

парамагнитный метагидроксид $\text{FeO}(\text{OH})$ со структурой минерала гётита;

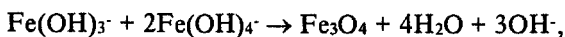
ферромагнитный метагидроксид $\text{FeO}(\text{OH})$ со структурой минерала лепидокрокита;

неферромагнитный метагидроксид $\text{FeO}(\text{OH})$;

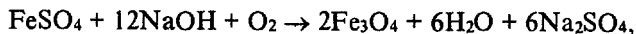
черно-коричневый магнетит Fe_3O_4 ;

ферромагнитный ржаво-коричневый полигидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

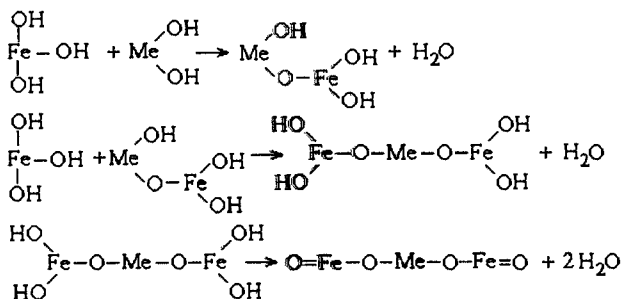
Названные соединения, формируясь индивидуально и в смеси, отражают многообразие, сложность реакций, лежащих в основе их образования. При низких концентрациях железа в широком диапазоне pH организуются соединения с выраженными магнитными свойствами. С увеличением концентрации железа возрастают требования к pH , при котором оптимально проходят процессы ферритообразования: возникновения зародышей магнетита – феррита железа $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$ по реакции:



или в общем виде:



а также образование ферритов цветных металлов MeFe_2O_4 :



Образование ферритов - сложный процесс, включающий реакции твердофазного координирования и кристаллографического структурирования.

Возникающие при этом **твердые** комплексные соединения имеют **туннельную структуру**, благоприятствующую дополнительному клатратированию тяжелых металлов.

Повышение температуры нивелирует влияние pH, в результате при температуре 80 °C область ферритообразования в районе повышенных концентраций железа (а также ионов тяжелых металлов) значительно расширяется. Необходимо отметить, что наблюдаемое расширение более заметно при пониженной pH, когда возрастает роль твердофазных превращений.

Способность металлов к совместному осаждению с гидролизом железа и ферритообразованию усиливается в ряду $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$. Кадмий и цинк проявляют малую активность в формировании ферромагнитных композиций, поэтому они менее всего клатрагируются при ферритном обезвреживании сточных вод. Степень очистки с образованием магнитных продуктов повышается при **обработке стоков**, содержащих одновременно ионы нескольких металлов по сравнению с обработкой индивидуальных стоков, а также при повышении pH.

Наивысшую активность в ферритной очистке проявляет медь. При $\text{pH} \geq 9$ она эффективно удалится в виде кристаллического продукта с высокой магнитной восприимчивостью.

Никель и кобальт по способности к ферритной очистке занимают промежуточное положение между медью и цинком. Высокий эффект очистки достигается при $\text{pH} > 10$, а ферромагнитный характер формируемых осадков обеспечивается лишь при дозировке железа в очищаемую воду в количестве до 1 г/л.

Очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов методом ферритизации можно проводить двумя способами.

Первый способ заключается в добавлении в сборник со сточными водами железного купороса, едкого натра (в виде 40 % водного раствора) и азотнокислого натрия: при суммарной концентрации ионов тяжелых металлов 30 мг/л в стоки дозируются 450 г/м³ железного купороса (90 г-ион/м³ в пересчете на железо), 322 г/м³ раствора каустика и 45,6 г/м³ нитрата натрия. После этого сточная вода нагревается острым паром до 60 °С (100 кг пара на 1 м³ стоков) и выдерживается при барботировании воздухом в течение 1 часа (расход воздуха 100 м³/м³ стоков в час). Затем стоки сбрасываются в отстойник. Время выдержки в отстойнике 15-20 мин. После чего осветленная часть стоков направляется на фильтрацию и далее в хозяйственно-бытовую канализацию.

По второму способу очистка стоков проводится в две стадии. На первой стадии формируется железосодержащая суспензия таким образом, чтобы она обладала развитой поверхностью, высокой химической активностью и адсорбционной способностью. На приготовление 1 м³ железосодержащей суспензии необходимо 208,5 кг железного купороса, 60 кг едкого натра и 21,3 кг азотнокислого натрия. Время выдержки составляет 20 минут. Чем дольше суспензия выдерживается до прибавления её в очищаемые стоки, тем завершнее, полнее реализуется способность её к ферритообразованию. На второй стадии сформированная суспензия дозируется в очищаемые сточные воды.

Специфику ферритизационной обработки иногда связывают с адсорбционными явлениями, обусловленными дефектами кристаллической решетки ферритов. Для полноты реализации адсорбционных явлений осуществляют предварительный специальный синтез активированных ферритов, предусматривающий обработку нитритами гидроокисей двух- и трехвалентного железа, взятых в определенном соотношении. Полученные таким образом ферриты хорошо сорбируют ионы хрома, кадмия, свинца, меди, никеля, кобальта, ртути, марганца и бериллия, они имеют емкость по тяжелым металлам в 1000 - 10000 раз большую, чем магнетит.

При ферритной обработке сточных вод, особенно первым способом, происходящие процессы гидратообразования железа способствуют коагуляционной очистке тонкодиспергированных

взвесей и эмульгированных загрязнений за счет формирования железосодержащих мицелл, способных к некоторым реакциям включения.

Главными преимуществами ферритной очистки стоков являются: возможность одновременного удаления различных ионов тяжелых металлов в одну стадию;

ионы тяжелых металлов клатратируются в виде кристаллических не выщелачиваемых продуктов;

наряду с растворенными тяжелыми металлами эффективно удаляются диспергированные взеси и эмульгированные загрязнения;

процесс не чувствителен к влиянию других солей, которые могут присутствовать в стоках в больших концентрациях.

Аппаратурное оформление ферритной очистки отличается простотой, в основе его лежит принцип магнитного осаждения продуктов клатратирования загрязнений (в т.ч. ионов тяжелых металлов). Главным рабочим узлом установки ферритной очистки является резервуар-накопитель, снабженный мешалкой и магнитными клапанами для спуска обработанной воды.

4.1.2. Реагентная очистка цианосодержащих сточных вод

Технологические сточные воды в гальванических процессах цинкования, кадмирования, меднения и серебрения содержат высокотоксичные простые и комплексные соединения циана (цианиды): NaCN , KCN , CuCN , Fe(CN)_2 , - простые цианиды; $[\text{Cu(CN)}_2]^-$, $[\text{Cu(CN)}_3]^{2-}$, $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$, $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$, $[\text{Cd(CN)}_4]^{2-}$, $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$, $[\text{Ag(CN)}_2]^-$ - комплексные цианиды.

Количество цианидов в сточных водах гальванических цехов варьируется в широких пределах: при наличии ванн улавливания - 2-30 мг/л, без ванн улавливания - до 150-300 мг/л.

Для обезвреживания цианосодержащих сточных вод используются различные модификации реагентного метода, основанные на химическом превращении высокотоксичных цианидов в нетоксичные, легко удаляемые продукты: окисление цианидов в щелочной среде до цианатов с последующим их гидролизом до карбонатов и аммония.

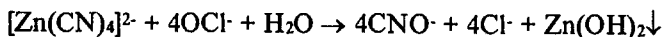
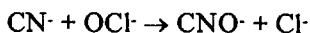
В качестве реагентов-окислителей могут использоваться соединения, содержащие активный хлор (хлорная известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, жидкий хлор), а также озон, перманганат калия, перекись водорода. В табл. 4.3 указано содержание активной части в реагентах-окислителях.

Таблица 4.3

Содержание активной части и условия поставки
реагентов-окислителей

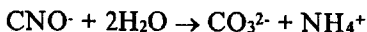
Реагент-окислитель	ГОСТ	Содержание активного вещества, %	Условия поставки
Хлорная известь CaOCl_2	1692-58	32-35	Стальные барабаны емкостью 100 л или двухслойные гудронированные пакеты
Гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13392-73	50-55	Барабаны, полиэтиленовые мешки до 30 кг
Гипохлорит натрия $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11086-76	120-190 г/л	Гуммированные цистерны, бочки емкостью до 60 л
Жидкий хлор Cl_2	6718-68	99,6	Специальные цистерны, контейнеры емкостью 400, 800 и 1000 л
Перекись водорода H_2O_2	177-77	35-40	Стеклянные бутылки емкостью 10-20 л, полиэтиленовые канистры до 70 л
Перманганат калия KMnO_4	5777-71	98-99	Стальные барабаны (брутто не более 60 кг), стальные банки (брутто не более 25 кг)

При обработке цианосодержащих стоков гипохлоритом протекают следующие реакции:

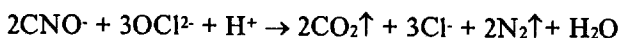


Реакции окисления простых и комплексных цианидов активным хлором протекают в щелочной среде при pH 10,5-12,5.

Цианат-ионы CNO^- гидролизуются при $\text{pH} \leq 6,5$:



При избытке гипохлорит-иона протекает реакция



Для устранения побочных реакций образования токсичного хлорциана по реакциям:



выделяемую HCl необходимо нейтрализовать постоянным добавлением щелочи.

Продолжительность окисления цианидов активным хлором составляет 5-15 мин, при механическом или гидравлическом перемешивании время обработки сточных вод сокращается до 3-5 мин.

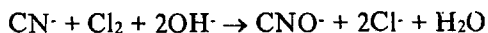
Технологическая схема очистки может быть периодического или непрерывного действия. При очистке по схеме периодического действия сточная вода поступает в усреднитель (накопитель), откуда подается в реактор с непрерывным перемешиванием, который оборудован приборами автоматического регулирования подачи реагентов до требуемой рН среды. После обезвреживания сточные воды направляются на нейтрализацию и отстаивание совместно с кислотно-щелочными стоками.

При применении хлорной извести или гипохлорита кальция рабочие растворы реагентов готовят в виде 5 %-ного раствора по "активному" хлору. При применении гипохлорита натрия допускается использование более концентрированных растворов.

Гипохлорит натрия может быть получен электрохимическим разложением поваренной соли NaCl на электролизных установках ЭН-1,2; ЭН-5; ЭН-25; ЭН-100 производительностью по "активному" хлору соответственно 1,2; 5; 25; 100 кг/сут.

Жидкий хлор применяется в виде хлорной воды, получаемой с помощью хлораторов (ЛОНИИ-100). В связи с тем, что применение жидкого хлора требует соблюдения особых требований (работа со СДЯВ), использование хлорной воды в качестве реагента допускается только, если на предприятии её получают для других целей.

При окислении жидким хлором протекают следующие реакции:



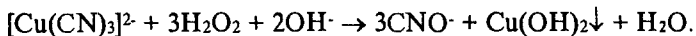
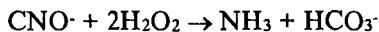
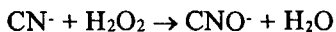
При работе с жидким хлором следует иметь в виду, что при растворении его в воде происходит подкисление воды и образование хлорциана по реакции:



поэтому при использовании жидкого хлора процесс окисления цианидов следует проводить при постоянном добавлении щелочи.

Наличие в обработанной воде 2-3 мг/л остаточного активного хлора является гарантией полноты окисления цианидов.

Перекись водорода окисляет цианиды по реакциям:

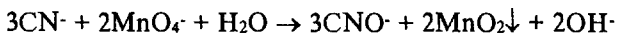


Оптимальное pH 10-11. Продолжительность процесса окисления простых цианидов составляет 30 мин, комплексные цианиды окисляются перекисью водорода быстрее и легче простых цианидов. Окисление каталитически ускоряется в присутствии соединений меди. Использование перекиси водорода экономически целесообразно для обезвреживания относительно концентрированных стоков (концентрация $\text{CN}^- > 1$ г/л), например элюатов ионообменных установок.

Преимуществами применения в качестве окислителя перекиси водорода являются: обезвреживание цианидов до ПДК; самопроизвольное разложение избытка (остаточного количества) H_2O_2 в сточной воде; стабильность солесодержания обрабатываемого стока; протекание реакции без образования токсичных промежуточных соединений.

Обработка стоков раствором перекиси водорода осуществляется на установках периодического действия (можно на установках, используемых для обработки активным хлором). Трубопроводы, резервуары и другое оборудование, находящееся в длительном контакте с H_2O_2 , рекомендуется изготавливать из поливинилхлорида или тефлона; резервуары для хранения концентрированных растворов H_2O_2 - из чистого алюминия, полиэфирных пластиков или полиэтилена.

Окисление цианидов перманганатом калия протекает по реакциям:

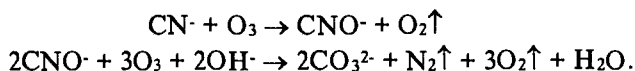


Оптимальное $\text{pH} \geq 7$. Точное поддержание pH реакционной среды не требуется.

Используется типовое для реагентного метода оборудование периодического действия.

Окисление цианидов перманганатом калия целесообразно осуществлять в следующих случаях: при наличии отходов его на производстве; при использовании установок малой производительности и размещении их в стесненных условиях; при аварийных ситуациях в гальванических цехах. Основные преимущества данного метода следующие: высокая степень очистки вод любой концентрации цианидов; возможность повторного использования очищенной воды; незначительное количество осадка. Недостатками являются высокая стоимость перманганата калия и необходимость удаления из воды токсичного MnO_2 .

Обезвреживание больших объемов цианосодержащих сточных вод с концентрацией менее 100 мг/л можно проводить методом окисления цианидов озоном. В слабощелочной среде O_3 быстро реагирует с цианидами, образуя цианаты, которые, в свою очередь, окисляются до карбонатов и N_2 , по реакциям:



При окислительной деструкции цианистых комплексов образуются также гидроокиси тяжелых металлов.

Реакционная среда имеет pH 9-10. При повышенной щелочности и низких концентрациях цианидов распад O_3 катализируется гидроксильными ионами. Для полноты и интенсификации реакции, уменьшения расхода O_3 необходимо непрерывное постоянное удаление выпадающих гидроокисей.

В качестве реактора используется контактная колонна с подводом к стекающим сточным водам озонированного воздуха противотоком через барботер. Обработанная вода перекачивается через фильтр с активированным углем. Промышленные озонаторы ОПТ-121, ОПТ-315, ОПТ-510 выпускаются серийно заводом "Курганхиммаш" г.Курган с производительностью по озону соответственно 1,6; 3,6; 8,0 кг/ч.

Для улучшения процесса очистки и повышения степени окисления необходимы катализаторы (соли меди, железа, ванадия), так как в этом случае сокращается время, необходимое для

окисления цианидов, а также требуемое количество озона. Катализаторы могут ускорить процесс окисления цианидов, повысив при этом эффективность использования озона, в 1,5-2 раза.

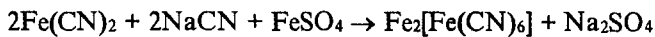
Основные преимущества данного метода следующие: высокая степень очистки; отсутствие промежуточных токсичных соединений; возможность повторного использования очищенной воды, а также окисление значительного количества органических соединений, присутствующих в стоках, что почти неосуществимо в других методах. Недостатками являются высокая энергоёмкость процесса получения озона и громоздкость оборудования.

Железо-сульфатный метод обезвреживания цианистых стоков основан на переводе токсичных ионов циана в малотоксичные комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в слабощелочной среде.

При pH 7 и без подогрева образуется значительное количество токсичного осадка простого цианида железа:



При дополнительном введении в обрабатываемый сток FeSO_4 цианид железа взаимодействует с непрореагировавшими цианидами с образованием нетоксичной берлинской лазури:



Расход $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 5,36 мг на каждый 1 мг циана. Однако, для того, чтобы реакция протекала в нужном направлении, необходимо увеличить количество вводимого FeSO_4 в 4 и более раз. При этом остаточная концентрация циана 2 мг/л.

Количество образующегося осадка при обработке стоков железным купоросом составляет 20-25 % от первоначального объёма стока. Осадок может обладать токсичными свойствами из-за наличия в нем захваченной части сточной воды с остаточными цианидами.

Этот метод мало распространён. Используется в случаях обработки отработанных растворов и электролитов. Можно обезвреживать цианосодержащие шламы, тару и отходы производства. Остаточная концентрация цианидов (эффект очистки) не достигает ПДК и находится в пределах от 0,5 до 20 мг/л. Время очистки 2 часа.

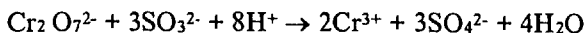
4.1.3. Реагентная очистка сточных вод от шестивалентного хрома

Соединения шестивалентного хрома - хромовая кислота и ее соли) применяются при нанесении хромовых покрытий, при химической обработке (травление, пассивирование), при электрохимической обработке (анодирование), при электрополировке стальных изделий.

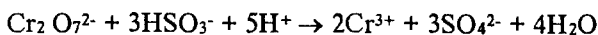
Сточные воды обрабатываются в две стадии: 1) восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного; 2) осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида.

В качестве реагентов-восстановителей наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты - сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3), пиросульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), а также дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} происходит по реакциям:

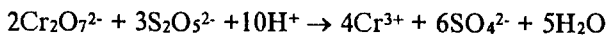
восстановление сульфитом натрия



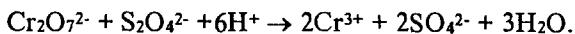
восстановление бисульфитом натрия



восстановление пиросульфитом натрия



восстановление дитионитом натрия



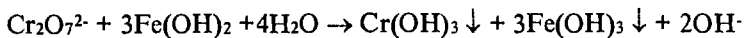
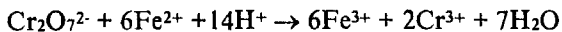
Теоретические дозы реагентов-восстановителей составляют (мг/1мг Cr^{6+}): для сульфита 3,63, бисульфита 3,0, пиросульфита 2,88, дитионита натрия 1,67.

Соли сернистой кислоты добавляют к сточным водам в виде 10 %-ных водных растворов. Доза восстановителя зависит от исходной концентрации Cr^{6+} в сточной воде и величины рН. Скорость и полнота реакций восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в большой степени также зависят от величины рН реакционной смеси. Наибольшая скорость реакций восстановления достигается в кислой среде при рН=2-2,5, что обычно требует дополнительного подкисления сточных вод 10-15 %-ным раствором серной кислоты (возможно использование растворов других минеральных кислот). В табл. 4.1 приведены удельные расходы натриевых солей сернистой кислоты, необходимые для восстановления одной весовой части

шестивалентного хрома при обработке сточных вод с различной исходной концентрацией Cr^{6+} и различной величиной рН.

Передозирование восстановителя недопустимо; перерасход реагента даже на 10% приводит к образованию комплексных солей трехвалентного хрома и серной кислоты, которые не полностью разрушаются при последующей нейтрализации сточных вод.

В качестве реагентов-восстановителей можно также использовать отходы металлического железа (в виде стальной стружки, скрапа и т.п.), или сульфат двухвалентного железа (см. также п.4.1.1 – ферритный метод). В первом случае подкисленные до рН 2 сточные воды фильтруют через находящийся в реакторе слой железной стружки при постоянном барботировании воздухом. Во втором случае раствор сульфата железа (в виде 10 %-ного водного раствора) вводят в реактор, в который поступают сточные воды. В отличие от солей сернистой кислоты восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} солями двухвалентного железа протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах по реакциям:



Поэтому в случае применения сульфата железа (II) в качестве реагента-восстановителя предварительное подкисление сточных вод не требуется, а для полного восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} необходим лишь незначительный избыток реагента (около 5 % от стехиометрического количества) независимо от исходной концентрации Cr^{6+} в сточных водах и величины рН. Недостатком использования сульфата железа, а также железосодержащей суспензией по методу ферритизации (см. п. 4.1.1), в качестве реагентов-восстановителей по сравнению с солями сернистой кислоты является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации твердых осадков, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка гидроксида железа (III).

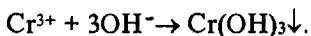
В качестве реагентов для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} можно также применять пероксид водорода (в кислой среде), сернистый газ, гидразин (в нейтральной или слабощелочной среде).

Необходимые дозы (мг на 1 мг Cr⁶⁺) сульфита натрия (А), бисульфита натрия (Б), пиросульфита и дитионита натрия (В) при обработке сточных вод, содержащих соединения шестивалентного хрома

Концентрация Cr (VI), мг/л	рН 1			рН 2			рН 3			рН 4		
	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В
10	15	8,0	4,4	20	9,0	5,0	25	9,3	5,2	40	10,6	5,9
20	10	6,5	3,6	16	8,0	4,4	20	8,4	4,7	25	9,3	5,2
30	9	6,25	3,47	13	7,75	4,3	16	8,25	4,6	20	8,85	4,9
40	8	6,1	3,4	9	7,2	4,0	13	8,0	4,4	16	8,5	4,7
50	7,5	5,7	3,16	8,2	6,95	3,9	9,5	7,5	4,16	11,5	8,2	4,55
60	7,25	5,5	3,1	7,9	6,5	3,6	9,3	7,3	4,05	10,3	8,0	4,4
75	7,0	5,25	2,92	7,5	6,15	3,42	8,0	6,9	3,8	9,0	7,6	4,2
80	6,7	5,2	2,9	7,1	6,2	3,4	7,8	7,0	3,9	8,7	7,4	4,1
100	6,5	5,0	2,8	6,7	5,6	3,1	7,3	6,5	3,6	8,0	7,2	4,0
150	6,0	4,5	2,5	6,2	5,2	2,9	6,7	5,8	3,2	7,3	6,55	3,6
200	5,5	4,0	2,2	5,8	5,0	2,8	6,3	5,5	3,05	6,8	6,2	3,44
250	5,25	4,0	2,2	5,6	5,0	2,8	6,0	5,45	3,03	6,6	6,15	3,42
300	5,0	4,0	2,2	5,4	5,0	2,8	5,8	5,4	3,0	6,4	6,1	3,39
400	4,8	4,0	2,2	5,3	4,6	2,55	5,6	5,35	2,97	6,1	6,0	3,33
500	4,7	4,0	2,2	5,2	4,5	2,5	5,5	5,3	2,94	6,0	5,6	3,1
600	4,5	4,0	2,2	5,2	4,45	2,47	5,5	5,3	2,94	6,0	5,55	3,08

При обработке хромсодержащих сточных вод на установках периодического действия рекомендуется использовать два реактора, причем полезный объем каждого из реакторов следует принимать равным расчетному часовому расходу сточных вод. При обработке стоков на установках непрерывного действия полезную емкость реактора рекомендуется принимать равной 30-ти минутному расчетному расходу.

После окончания реакции восстановления Cr⁶⁺ в кислой среде сточные воды подвергают нейтрализации с целью осаждения Cr³⁺ в виде гидроксида по реакции

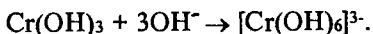


На установках непрерывного действия нейтрализацию кислых вод, содержащих Cr³⁺, проводят после их предварительного смешивания с другими кислыми и щелочными сточными водами гальванопроизводства.

На установках периодического действия иногда хромсодержащие сточные воды нейтрализуют отдельно от сточных вод других видов. Для нейтрализации обычно используют известковое молоко, в более редких случаях - соду и едкий натр. Оптимальная величина pH для осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ составляет 8,5-9, при выходе за эти пределы растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ увеличивается и, как следствие, ухудшается полнота извлечения гидроокиси хрома из сточных вод. При $\text{pH} > 12$ амфотерная гидроокись Cr^{3+} в избытке щелочи образует растворимые хромиты:



или



Принципиальная схема очистки хромсодержащих сточных вод с начальной концентрацией ионов хрома (VI) до 600 мг/л реагентным методом представлена на рис.4.1.

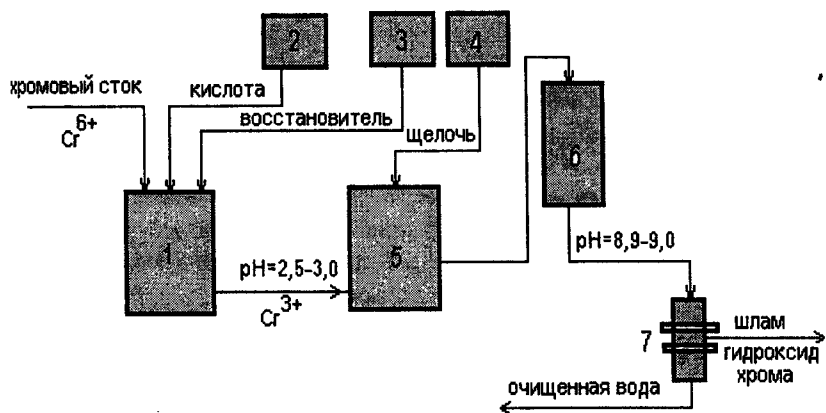


Рис. 4.1. Принципиальная схема очистки хромсодержащих сточных вод реагентным методом: 1-реактор-накопитель хромовых стоков, 2-дозатор кислоты, 3-дозатор восстановителя (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и др.), 4-дозатор щелочи, 5-реактор-нейтрализатор, 6-отстойник, 7-механический фильтр.

4.2. Электрокоагуляционный метод

Электрокоагуляция как метод превращения примесей в грубодисперсное состояние основывается на множестве физико-химических процессов, протекающих в жидкости под воздействием электрического тока:

- электростатическая (поляризационная) коагуляция – диполь-дипольное взаимодействие коллоидных частиц за счет дальнедействующих сил притяжения, возникающих при наложении электрического поля;

- электрохимическая коагуляция – взаимодействие частиц при изменении их заряда или толщины двойного электрического слоя за счет изменения физико-химических свойств раствора (рН и E_h) в межэлектродном объёме или приэлектродных слоях;

- электролитическая коагуляция – взаимодействие частиц при введении потенциалообразующих ионов металлов за счет электрохимического растворения электродов;

- гидродинамическая коагуляция – слипание частиц за счет увеличения числа их столкновений при перемешивании жидкости в электролизере (перемешивание жидкости может осуществляться как продуктами электрохимических реакций, так и за счет конструктивных приемов);

- концентрационная коагуляция – увеличение числа столкновений частиц, приводящих к их слипанию, за счет повышения локальных концентраций частиц в межэлектродном объёме при их транспорте, осаждении на электродах и т.п.

Электрокоагуляционный метод применяют в основном для очистки хромосодержащих сточных вод.

В результате электролитического растворения стальных анодов при $pH > 2$ образуются ионы Fe^{2+} по следующей схеме:

1. $Fe + OH^- \leftrightarrow FeOH^+_{(адс)} + e^-$;
2. $FeOH^+_{(адс)} + OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2(адс)}$;
3. $Fe(OH)_{2(адс)} \rightarrow Fe(OH)_{2(водн)}$;
4. $Fe(OH)_{2(водн)} \leftrightarrow FeOH^+ + OH^-$;
5. $FeOH^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^-$.

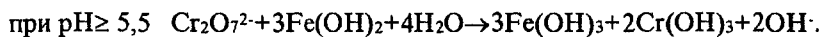
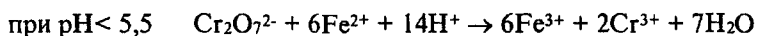
В настоящее время существуют две основные концепции теоретического обоснования механизма коагуляции, обусловленной введением положительных многозарядных ионов железа, гидролизующихся в воде с образованием гидроксидов и других промежуточных соединений:

специфическая сорбция многозарядных ионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и др.) на частицы с последующим изменением заряда её поверхности, что приводит к коагуляции;

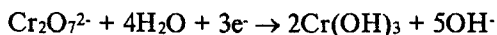
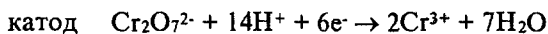
образование малорастворимых соединений ионов металла с компонентами раствора, которые взаимодействуют с коллоидными частицами, имеющими противоположный заряд поверхности.

Необходимо отметить, что обе концепции теоретически и экспериментально недостаточно обоснованы. Однако многочисленными экспериментами доказано, что скорость коагуляции значительно выше при формировании малорастворимых соединений. Можно предположить преимущественное влияние адгезионного механизма взаимодействия противоположно заряженных поверхностей частиц и гидроксидов. Исходя из этого процесс электрокоагуляции можно разделить на следующие стадии: генерация ионов металла на поверхности электрода; миграция ионов металла с поверхности в объём раствора; образование малорастворимых соединений металла с компонентами раствора; адгезия коллоидных частиц примесей и образовавшихся малорастворимых соединений.

Одновременно этими процессами ионы Fe^{2+} , а также гидроксид железа (II), способствуют химическому восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} по реакциям:



Некоторое количество CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов восстанавливается до ионов Cr^{3+} в результате катодных электрохимических процессов:



При электрохимической обработке сточных вод происходит их подщелачивание, что способствует коагуляции гидроксидов железа (II) и (III) и хрома (III), а также гидроксидов других тяжелых металлов, ионы которых могут содержаться в сточных водах

Гидроксиды металлов образуют хлопья, на которых происходит адсорбция других примесей, содержащихся в сточных водах. Прирост величины рН может составлять 1-4 единицы.

Способ наиболее целесообразно применять при исходной концентрации Cr^{6+} в сточных водах менее 150 мг/л и исходном солесодержании более 300 мг/л.

Оптимальные значения рН при обезвреживании хромсодержащего стока совместно с кислото-щелочными водами находятся в зависимости от концентрации хрома и присутствующих ионов тяжелых металлов (табл. 4.4). При этом суммарная концентрация ионов тяжелых металлов не должна превышать 100 мг/л, а концентрация каждого из них - 30 мг/л. Необходимо иметь в виду, что даже при соблюдении оптимальных условий очистки сточных вод остаточное содержание в них ионов тяжелых металлов может превышать установленные нормы сброса, в связи с чем в технологической схеме следует предусматривать возможность доочистки введением щелочных реагентов с целью повышения рН до рН гидратообразования тяжелых металлов.

Таблица 4.4

Оптимальные значения рН хромсодержащих стоков

Концентрация Cr (VI) , мг/л	При наличии $\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	При наличии $\text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$
менее 20	6-7	6-7
20-50	5-6	6-7
50-150	4-6	5-6

Содержащиеся в сточных водах ионы NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} при проведении процесса электролиза вызывают пассивацию поверхности анодов. Для активации анодов добавляют хлорид натрия, при этом рекомендуется поддерживать в стоке соотношения анионов, указанные в табл.4.5. Ультразвуковая очистка электродов, вибрация, встряхивание, высокая скорость движения воды в межэлектродном пространстве при напорном режиме или за счет рециркуляции, однопоточная схема движения воды, механическая чистка электродов скребками, продувка межэлектродного пространства газом, вращающийся растворимый электрод и другие меры снижают опасность пассивации анодов.

Рекомендуемые соотношения ионов в обрабатываемой воде

Концентрация Cr(VI), мг/л	При отсутствии пассивирующих анионов	При наличии в стоке пассивирующих анионов
менее 100	Cl ⁻ : Cr ⁶⁺ = 1:4 (SO ₄ ²⁻ + Cl ⁻) : Cr ⁶⁺ = 1:1	$\frac{SO_4^{2-} + Cl^-}{NO_2^- + NO_3^- + CO_3^{2-} + PO_4^{3-}} = \frac{16}{1}$
более 100	Cl ⁻ : Cr ⁶⁺ = 1:1	

Полнота восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ и продолжительность обработки стоков зависит от интенсивности растворения железных анодов, которая в свою очередь определяется количеством пропущенного электричества. Теоретический расход электричества на восстановление 1 г Cr⁶⁺ составляет:

$$0,96 \times 3,22 = 3,08 \text{ (А·ч)}$$

где 0,96 - количество электричества, затрачиваемое на растворение 1 г металлического железа, А·ч;

3,22 - количество Fe²⁺ в граммах, необходимое для восстановления 1 г Cr⁶⁺ в соответствии с уравнением реакции.

Теоретические расходы железа и электричества для обработки 1 м³ сточных вод с различной концентрацией Cr⁶⁺ можно определить по табл.4.6.

Таблица 4.6

Теоретические расходы железа и электричества

Концентрация Cr ⁶⁺ , г/м ³	Теоретический расход железа, г/м ³	Теоретический расход электричества, А·ч/м ³	Концентрация Cr ⁶⁺ , г/м ³	Теоретический расход железа, г/м ³	Теоретический расход электричества, А·ч/м ³
1	3,22	3,08	10	32,2	30,8
2	6,44	6,16	20	64,4	61,6
3	9,66	9,24	30	96,6	92,4
4	12,88	12,32	40	128,8	123,2
5	16,10	15,40	50	161,0	154,0
6	19,32	18,48	60	193,2	184,8
7	22,54	21,56	70	225,4	215,6
8	25,76	24,64	80	257,6	246,4
9	28,98	27,72	90	289,8	277,2
10	32,20	30,80	100	322,0	308,0

Удельный расход металлического железа и расход электричества для обезвреживания соответствующих ионов тяжелых металлов приведены в табл. 4.7.

Расход металлического железа, необходимый для обработки сточных вод, определяется, в основном, содержанием катиона металла, для удаления которого должно быть затрачено наибольшее количество металлического железа.

При обработке общего стока гальванического цеха, в котором содержание Cr^{6+} значительно превышает содержание ионов других тяжелых металлов, как правило, достигается высокая степень очистки и от ионов этих металлов при расходе электроэнергии и металлического железа в количествах, необходимых только для удаления из сточных вод Cr^{6+} . В тех случаях, когда в общем стоке гальванического цеха соединения шестивалентного хрома не преобладают, достаточно высокая степень очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов достигается при исходной величине рН сточных вод, близкой к величине рН начала образования соответствующих гидроксидов металлов, а также при условии перевода в раствор определенного количества железа.

На рис. 4.3 представлена принципиальная схема электрокоагуляционной очистки.

Таблица 4.7

Удельные расходы железа и электричества

Металл	Расход железа, г/г удаляемого металла	Теоретический расход электричества, А·ч/г удаляемого металла
Цинк (Zn^{2+})	2,5-3,0	2,30-2,88
Медь (Cu^{2+})	3,0-3,5	2,88-3,36
Кадмий (Cd^{2+})	4,0-4,5	3,84-4,32
Никель (Ni^{2+})	5,5-6,0	5,30-5,75

Электрокоагулятор включает в себя две секции: пластинчатый электролизер вертикального исполнения с подводом очищаемой воды снизу вверх и осветлитель.

Электролиз проводят при следующих параметрах: плотность тока на аноде 0,6-1,5 А/дм² для концентрированных вод и 0,15-0,8 А/дм² для разбавленных (>100 мг/л) стоков, напряжение на

электродах 12-24 В (при солесодержании менее 500 мг/л), 6-12 В (при солесодержании более 500 мг/л); продолжительность обработки 60 - 180 с; материал электродов - низкоуглеродистая сталь (Ст.3, Ст.4 и др.); толщина электродов 3-8 мм; расстояние между электродами 6-12 мм. Процесс электрокоагуляции может быть значительно интенсифицирован при повышении температуры обрабатываемой воды до 60-80 °С и анодной плотности тока 2-2,5 А/дм². При этом твердая фаза гидроксидов меняет свою структуру и приобретает ферромагнитные свойства. При электрокоагуляции фторсодержащих сточных вод применяют алюминиевые электроды. В последние годы предложено несколько конструкций электролизеров с засыпными анодами из отходов металлообработки.

В качестве осветлителя используют отстойники, флотаторы-отстойники, флотаторы-осветлители. Так как в электродной секции происходит усиленное насыщение воды пузырьками выделяющегося водорода, то в осветлителе часть скоагулированной твердой фазы всплывает на поверхность воды, а часть оседает на дно. Для уменьшения объёма осадка и ускорения процесса осветления в обрабатываемую воду добавляют раствор полиакриламида в количестве 30 мг/л.

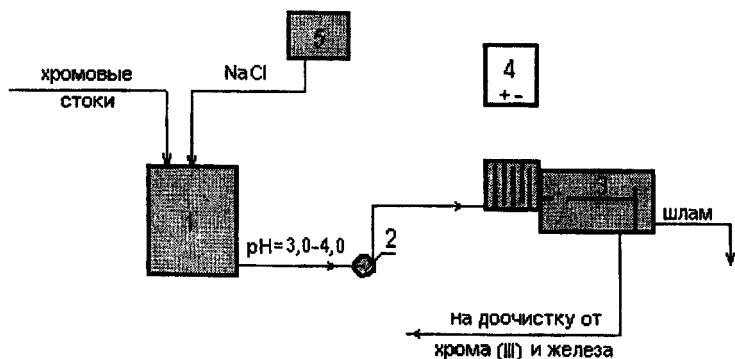


Рис.4.3. Принципиальная схема электрокоагуляционной очистки: 1-накопитель хромосодержащих стоков, 2-насос, 3-электрокоагулятор, 4-выпрямитель, 5-дозатор раствора хлорида натрия

При соблюдении указанных условий и исходной концентрации каждого из ионов тяжелых металлов, не превышающей 30 мг/л, степень очистки от них сточных вод составляет 90-95%. После 24-часового уплотнения объем осадка уменьшается на 20-30%, влажность его при этом достигает 98,2-98,5%.

При необходимости осуществляют доочистку от ионов тяжелых металлов обработкой щелочными реагентами (см. п.4.1.1 – метод нейтрализации) с последующей фильтрацией на песчаных и пенополистирольных фильтрах.

4.3. Гальванокоагуляционный метод

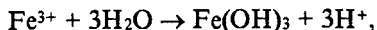
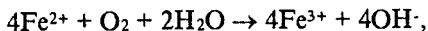
В основе принципа гальванокоагуляции лежат те же физико-химические процессы, которые составляют сущность электрокоагуляции. Отличие данного метода от электрокоагуляции заключается в способе введения в обрабатываемый сток ионов железа, а также в отсутствии электростатической (поляризационной) коагуляции, возникающей при наложении электрического поля.

При гальванокоагуляционной очистке очищаемую воду пропускают через железные стружки, смешанные с коксом в соотношении 4 : 1 или с медной стружкой в соотношении 2,5 : 1. В результате контакта железо-кокс или железо-медь образуется гальванопара, в которой железо является анодом. За счет разности электрохимических потенциалов железо переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника:

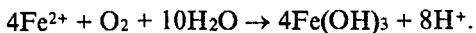


В качестве катодных реакций могут протекать реакции выделения водорода, контактного осаждения более благородных, чем железо, металлов и др.

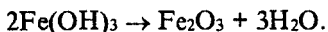
Процесс гальванокоагуляции проводят в проточных вращающихся аппаратах барабанного типа. При вращении барабана стружечная загрузка попеременно то погружается в протекающий сквозь него сток, то оказывается на воздухе, в результате обеспечивается окисление кислородом воздуха двухвалентного железа до трехвалентного по реакциям:



или суммарно



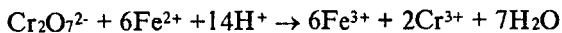
В процессе осаждения гидроксида железа (III) происходит уплотнение осадка амфотерного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:



В свою очередь соединения железа (III) при контакте с железной стружкой восстанавливается до соединений железа (II), например:



Таким образом, в обрабатываемой сточной воде образуются соединения железа (II) и (III), причем соединения железа (II) способствуют восстановлению хрома (VI) до хрома (III) по реакциям:



а соединения железа (III) в виде гидроксидных соединений трехвалентного железа (лепидокрокита и гетита) и оксидных (магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3) участвуют в сорбции и коагуляции загрязнений а также в процессах ферритообразования.

Вращение барабана обеспечивает постоянное обновление поверхности железной стружки за счет трения.

На рис.4.4 представлена принципиальная схема гальванокоагуляционной очистки.

Очистка сточных вод обеспечивается одновременным действием нескольких механизмов, основными из которых являются:

- восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного;
- контактное осаждение металлов на поверхности железной стружки;
- коагуляция грубодисперсных примесей;
- образование соединений включения (клатратов);
- образование ферритов;
- сорбция органических веществ на свежееобразовавшихся кристаллообразных соединениях железа.

Тяжелые цветные металлы извлекаются в виде ферритов. Наиболее эффективное извлечение меди, цинка, хрома (VI) и хрома (III) из сернокислых растворов наблюдается при pH исходных стоков 2,5-2,7, причем медь и хром (III) эффективно извлекаются в широком диапазоне исходных концентраций от 50 до 250 мг/л; хром (VI) - до 200 мг/л. Никель наиболее эффективно извлекается при pH 3,5-3,7. Цинк и никель хорошо извлекаются лишь при низких концентрациях: до 50 мг/л - цинк и до 100 мг/л - никель. Конечная концентрация ионов тяжелых металлов - 1,0 - 0,1 мг/л.

Сульфат-ион извлекается в виде сложного сульфогидроксикомплекса железа и в незначительных количествах в виде сульфата железа. Небольшая часть сульфат-ионов извлекается за счет восстановления S^{6+} в определенных условиях до S^{2-} и выделения в виде малорастворимого сульфида железа (пирротина).

Кальций извлекается примерно на 50 % за счет формирования микрокристаллов $CaSO_4$ в адсорбционных слоях коллоидных мицелл оксигидроксикомплексов железа, а также в виде сложного алюмосиликата - плагиоклаза $(Na, Ca) AlSi_3O_8$ (при использовании в качестве загрузки вместо железной алюминиевой стружки в смеси с коксом).

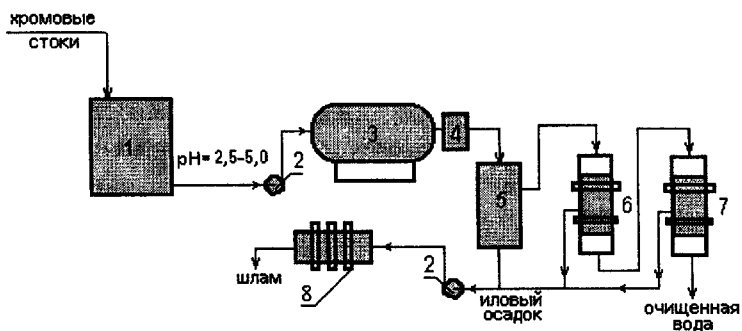


Рис. 4.4. Принципиальная схема гальванокоагуляционной очистки:
 1-накопитель хромовых стоков, 2-насос, 3-гальванокоагулятор,
 4-ловитель скрапа, 5-отстойник, 6-механический фильтр, 7-фильтр
 с плавающей загрузкой, 8-пресс-фильтр.

При гальванокоагуляционной очистке расход железа составляет 0,2-1,0 кг на 1 м³ очищаемых стоков в зависимости от рН обрабатываемой воды. В результате очистки образуется 0,4-1,5 кг железистого отхода на 1 м³ очищаемых сточных вод.

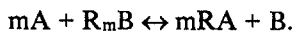
Для глубокой очистки сточных вод гальванокоагуляционный метод применяют в сочетании с последующей обработкой стоков известковым молоком. Кроме того, сточная вода, прошедшая обработку в гальванокоагуляторе, содержит большое количество взвешенных, плохо отстаивающихся мелкодисперсных твердых частиц, представляющих собой главным образом ферриты и частички кокса. Поэтому стоки перед сбросом в канализацию подвергают многоступенчатой очистке от взвешенных частиц: отстаивание в отстойнике, фильтрование через пористые материалы и фильтры с плавающей загрузкой. Осадок из нижней части отстойника подвергают фильтрованию на пресс-фильтрах.

4.4. Ионообменная очистка

При ионообменной очистке из сточных вод гальванических производств удаляют соли тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов, свободные минеральные кислоты и щелочи, а также некоторые органические вещества.

Очистку сточных вод производят с помощью синтетических ионообменных смол (ионитов), представляющих собой практически нерастворимые в воде полимерные материалы, выпускаемые в виде гранул величиной 0,2-2 мм. В составе молекулы ионита имеется подвижный ион (катион или анион), способный в определенных условиях вступать в реакцию обмена с ионами аналогичного знака заряда, находящимися в водном растворе (сточной воде).

Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов. В общем виде эти реакции можно представить следующим образом:



Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Скорость установления равновесия зависит от внешних и

внутренних факторов: гидродинамического режима жидкости, концентрации обменивающихся ионов, структуры зерен ионита, его принципаемости для ионов. Процесс переноса вещества может быть представлен в виде нескольких стадий: 1) перенос ионов А из глубины потока жидкости к внешней поверхности пограничной жидкой пленки, окружающей зерно ионита; 2) диффузия ионов через пограничный слой; 3) переход иона через границу раздела фаз в зерно смолы; 4) диффузия ионов А внутри зерна смолы к ионообменным функциональным группам; 5) собственно химическая реакция двойного обмена ионов А и В; 6) диффузия ионов В внутри зерна ионита к границе раздела фаз; 7) переход ионов В через границу раздела фаз на внутреннюю поверхность пленки жидкости; 8) диффузия ионов В через пленку; 9) диффузия ионов В в глубь потока жидкости.

Скорость ионного обмена определяется самой медленной из этих стадий – диффузией в пленке жидкости либо диффузией в зерне ионита. Химическая реакция ионного обмена происходит быстро и не определяет суммарную скорость процесса.

В соответствии со способностью обменивать свои подвижные ионы на катионы или анионы все иониты делятся на две группы: катиониты и аниониты. Различают сильно- и слабокислотные катиониты (в H^+ - или Na^+ - форме), сильно- и слабоосновные аниониты (в OH^- - или солевой форме), а также иониты смешанного типа. К сильнокислотным относятся катиониты, содержащие сульфогруппы (SO_3H) или фосфорнокислые группы $[PO(OH)_2]$. К слабокислотным - карбоксильные ($COOH$) и фенольные (C_6H_5OH) группы. Сильноосновные иониты содержат четвертичные аммониевые основания (R_3NOH), слабоосновные - аминогруппы различной степени замещения ($-NH_2$; $=NH$; $\equiv N$).

Иониты выпускают в виде порошка (размер частиц 0,04-0,07 мм), зерен (0,3-2,0 мм), волокнистого материала, листов и плиток. Крупнозернистые иониты предназначены для работы в фильтрах со слоями значительной высоты (1-3 м), порошкообразные - со слоями высотой 3-10 мм.

Ряд смол, выпускаемых в РФ, имеет произвольное наименование (Н, НО, ВС). Некоторые названия отражают состав смол: СДВ - стиролдвинилбензол; ЭДЭ - этилендиаминэтиленхлоргидрин; МСФ - моносulfат и др. В последнее время в маркировке смол для катионитов употребляют букву К, для

обозначения анионитов - А. Буква В (после А) записывается для высокоосновных анионитов, буква Н - для низкоосновных анионитов. Числовое обозначение указывает порядковый номер производственной серии. Например, КУ - катионит универсальный; КФ - катионит фосфорнокислый; АВ - анионит высокоосновной; АН - анионит низкоосновной. В табл.4.8 представлены некоторые марки ионитов и их зарубежных аналогов.

Таблица 4.8

Отечественные иониты:	Зарубежные аналоги:
КУ-2-8	Амберлит IR-120, дауэкс-50, дайон, SK-1A, зеролит 225, имак 225, имак С-12, леватит S-100, вофатит KRS-200, варион KS, дуолайт С-20, алласьон CS, кастель С-300Р, катекс-5.
КУ-23	Леватит SP-120, кастель С-300Р, амберлит 15А, варион KSM.
КБ-2, КБ-2-4	Варион KSM, вофатит CP, дуолайт CC-3, йонайк С-270, пермутит Н-70, пермутит С.
КБ-2-7П, КБ-2-10П	Варион SM, дуолайт С-464, имак Z-5.
КБ-4, КБ-4П-2	Амберлит IRA-50, варион CP, зеролит 226, цеокарб 226.
АВ-17-8	Амберлит IRA-400, дауэкс-1, зеролит F, дуолит А-101D, кастель А-500, диайон SA-10А, вофатит SBW, леватит М-500, варион АТ-660.
АВ-29-12П	Дуолайн А-162, варион AMD, диайон PA-404, леватит MP-600, амберлит А-29, амберлит IRA-910, релит 2AS.
АН-22-8	Варион AED.
КУ-1	Амберлит IRA-100, йонайк С-200, вофатит К.
ЭДЭ-10П	Дуолайт А-30, кастель А-100, вофатит L-150, вофатит L-160, вофатит L-165.
АН-2ФН	Амберлит IR-4В.

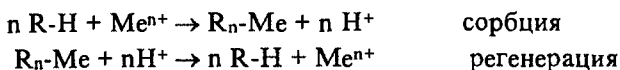
Иониты загружают в фильтры различных конструкций. Наибольшее распространение получили металлические ионообменные фильтры (диаметр 2,6 м), серийно выпускаемые Таганрогским заводом "Красный котельщик" и Бийским котельным заводом.

Ионообменную очистку сточных вод обычно осуществляют путем их последовательного фильтрования через катиониты (в H^+ -форме) и аниониты (в OH^- -форме). В некоторых случаях для очистки водных растворов применяют иониты в солевой форме (например,

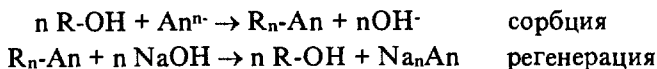
катиониты в Na⁺-форме, аниониты в Cl⁻-форме). При наличии в воде анионов сильных и слабых кислот анионирование ведут в две ступени, извлекая сначала анионы сильных кислот на слабоосновных анионитах, а затем анионы слабых кислот на сильноосновных анионитах.

В процессе очистки сточных вод происходит насыщение ионитов катионами и анионами по следующим реакциям:

фильтр катионитовый



фильтр анионитовый



Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной ёмкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объёма ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные ёмкости. Полная ёмкость – это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объёма или массы ионита. Статическая ёмкость – это обменная ёмкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная ёмкость обычно меньше полной. Динамическая обменная ёмкость – это ёмкость ионита до "проскока" ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации. Динамическая ёмкость меньше статической.

Обменная ёмкость сильноокислотных катионитов и сильноосновных анионитов по отношению к различным ионам остается постоянной в широком интервале значений рН. Обменная ёмкость слабокислых катионитов и слабоосновных анионитов в большой степени зависит от величины рН и максимальна для первых в щелочной среде (рН>7), а для вторых - в кислой среде (рН<7).

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают. При набухании объем ионитов увеличивается в 1,5-3 раза. Степень набухания зависит от строения смолы, природы противоионов, от состава раствора. Сильно набухающие смолы, называемые гелеобразными, имеют удельную обменную поверхность 0,1-0,2 м²/г. Макропористые иониты обладают развитой обменной поверхностью, равной 60-80 м²/г. Синтетические иониты набухают в воде больше и имеют

большую обменную емкость, чем природные. Срок службы синтетических катионитов значительно больше, чем анионитов. Это объясняется низкой стабильностью групп, которые в анионитах выполняют роль фиксированных ионов.

Селективность обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор иона. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп. В целях повышения селективности ионитов к определенным металлам в состав смол вводят вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикомплексные соединения (хелаты). Установлены ряды ионов по энергии их вытеснения из сильно- и слабокислотных катионитов. Например, для сильнокислотного сульфокатионита КУ-2 получен следующий ряд: $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$. Для слабокислотного катионита КБ-4: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$.

Насыщенные иониты подвергают регенерации, перед которой их взрыхляют очищенной водой с интенсивностью 3-5 л/(с·м²). Регенерацию катионитов осуществляют 2-8 %-ными растворами минеральных кислот, регенерацию анионитов - 2-6 %-ными растворами едких щелочей. После регенерации проводят отмывку ионитов.

Растворы, образующиеся при регенерации ионитов (элюаты), подвергают дальнейшей переработке с целью утилизации содержащихся в них ценных химических продуктов или нейтрализации.

Принципиально возможны три варианта ионообменной очистки сточных вод гальванических производств:

- 1) очистка сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах - локальная очистка;
- 2) очистка общего стока гальванического цеха или участка;
- 3) очистка сточных вод, подвергнутых предварительному обезвреживанию с помощью химических реагентов для удаления из них минеральных солей.

На рис. 4.5 представлена принципиальная схема очистки промывных и сточных вод ионообменным методом при начальной концентрации ионов тяжелых металлов до 300 мг/л.

С экономической точки зрения наиболее целесообразна ионообменная очистка не общего стока гальванического цеха, а

локальная очистка. В этом случае переработка и возврат в производство концентрированных растворов, образующихся при регенерации ионитов и содержащих различные химические продукты, вызывает наименьшие трудности.

Ионообменный метод применим в основном для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 3 г/л. Увеличение солесодержания воды снижает экономичность способа из-за снижения продолжительности межрегенерационного цикла работы ионитов и повышения расхода химикатов на их регенерацию.

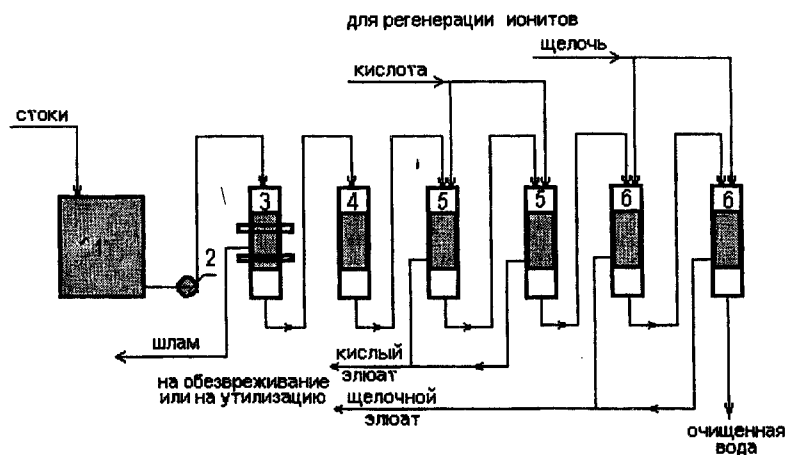


Рис. 4.5. Принципиальная схема очистки промывных и сточных вод ионообменным методом: 1-накопитель стоков, 2-насос, 3-механический фильтр, 4-сорбционный фильтр, 5-фильтры катионитовые, 6-фильтры анионитовые.

Ионы цинка извлекают на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме или на карбоксильном катионите КБ-4 в Na-форме. Динамическая обменная емкость по Zn^{2+} катионита КУ-2 равна 2-3, а КБ-4 5 г-экв/кг. Сильнокислотные катиониты извлекают ионы цинка в широком диапазоне значений рН. Карбоксильные катиониты применяют при очистке нейтральных или слабощелочных сточных вод. Регенерацию сульфокатионитов производят 10 %-ным раствором серной кислоты; карбоксильные катиониты регенерируют 5 %-ным раствором Na_2SO_4 . Концентрация цинка в элюатах составляет 6-9 г/л.

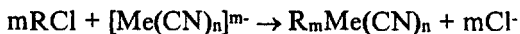
Ионы меди извлекают из сточных вод катионитом КУ-1 при рН=12-12,4. Обменная емкость катионита равна 1,7-2,3 г-экв/кг набухшей смолы. Регенерацию проводят 5 %-ным раствором НСl. Концентрация меди в элюатах достигает 15-17 г/л. Из кислых сточных вод медь извлекают сильноокислотными катионитами. Их регенерируют 10-20 %-ным раствором серной кислоты.

Ионы никеля извлекают из воды на катионите КУ-2-8, динамическая объемная емкость которого равна 2,1-2,4 г-экв/кг катионита. Скорость фильтрования сточных вод 12-15 м/ч. Регенерацию проводят 20 %-ным раствором серной кислоты со скоростью 0,5 м/ч. Полученные элюаты содержат 95 г/л никеля и их можно возвращать в ванну никелирования.

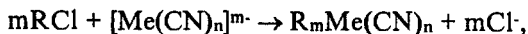
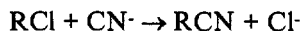
Для удаления из сточных вод катионов трехвалентного хрома Cr^{3+} применяют Н-катиониты, а хромат-ионы CrO_4^{2-} и бихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25. Емкость анионитов по хрому не зависит от величины рН в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением рН более 6. Скорость фильтрования принимают равной 10-15 м/ч.

Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8-10 %-ным раствором едкого натра. Элюаты, содержащие 40-50 г/л шестивалентного хрома, могут рекуперироваться. Скорость фильтрования при регенерации составляет 1-1,5 м/ч.

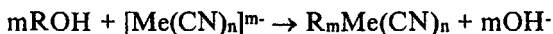
Простые и комплексные цианиды извлекаются на анионитах: сточные воды с щелочной реакцией обрабатывают анионитами в солевой форме, нейтральные и слабокислые воды – анионитами в гидроксидной и солевой форме. Поглощение цианидов из щелочных сточных вод анионитами в солевой форме (например, в Cl^- -форме) происходит по следующим реакциям обмена:



Сорбция цианидов из нейтральных и слабокислых сред анионитами в солевой форме происходит в соответствии с уравнениями:



а поглощение анионитами в гидроксильной форме происходит по уравнениям:



При сорбции цианидов смолами в солевой форме из нейтральных или слабокислых стоков одним из продуктов реакции обмена является синильная кислота:



которая полностью сдвигает равновесие обмена влево и взаимодействия между анионитом и синильной кислотой не происходит. В то же время сорбция цианидов из нейтральных или слабокислых сред анионитами в гидроксильной форме идет с образованием воды, поэтому емкость анионитов в гидроксильной форме выше, чем в солевой. При высоком значении рН исходную воду перед подачей на анионит подвергают Н-катионированию.

Сильноосновной анионит регенерируют 5-10 %-ным раствором едкого натра или хлоридом натрия. Регенерация происходит не полностью (простые цианиды десорбируют на 80-90%, а комплексные – на 42-78 %). Для более полной регенерации требуется значительный расход регенерирующих растворов.

4.5. Метод электрофлотации

При электрофлотации электролитически полученные газовые пузырьки, всплывая в объеме жидкости, взаимодействуют с частицами загрязнений, в результате чего происходит их взаимное слипание, обусловленное уменьшением поверхностной энергии флотируемой частицы и пузырька газа на границе раздела фаз "жидкость-газ". Плотность образующихся агрегатов меньше плотности воды, что обуславливает их транспорт на поверхность жидкости и накопление там флотошлама, который периодически удаляется из аппарата.

Физико-химические процессы, имеющие место в электрофлотационных аппаратах очистки воды, включают в себя электролитическую генерацию газовых пузырьков, адгезию газовых пузырьков и частиц загрязнений, транспортирование образовавшихся агрегатов "пузырек газа-частица загрязнения" на поверхность обрабатываемой жидкости.

Важной и часто определяющей стадией электрофлотационного процесса является адгезия газовых пузырьков и частиц загрязнений, которая происходит на молекулярном уровне. Сближение пузырька и частицы осуществляется под действием внешних гидродинамических сил, а когда расстояние между ними уменьшается до 10^{-6} мм, начинают действовать молекулярные силы. При этом акт прилипания частицы к пузырьку сопровождается резким уменьшением поверхностной энергии пограничных слоев и возникновением сил, стремящихся уменьшить поверхность смачивания.

Процесс флотации протекает тем успешнее, чем больше общая поверхность газовых пузырьков и чем больше площадь контакта их с флотируемыми частицами. В системах с одинаковой степенью газонаполнения жидкости суммарная поверхность более мелких пузырьков будет больше, а расстояние между частицами и пузырьками меньше, что повышает вероятность их столкновения.

Основную роль в процессе электрофлотации выполняют пузырьки водорода, выделяющегося на катоде. Размер и интенсивность образования пузырьков водорода зависят от состава и температуры обрабатываемой жидкости, поверхностного натяжения на границе раздела фаз "электрод-раствор", материала электродов, их формы и шероховатости, плотности тока. Изменяя перечисленные параметры, можно регулировать размер и интенсивность выделения пузырьков газов при электролизе, т.е. корректировать в зависимости от характера загрязнений технологический процесс очистки воды.

Размер пузырьков газа, выделяющихся на электродах, зависит от соотношения сил, действующих на пузырьки в момент их образования и роста: поверхностного натяжения и гидростатических сил. Чем больший размер пузырька, тем больший размер периметра, по которому пузырек удерживается на поверхности электрода, в тоже время тем больше выталкивающая сила, пропорциональная в основном объёму пузырька. Отрыв

пузырька от поверхности электрода происходит тогда, когда сила гидростатического поднятия превышает удерживающую силу поверхностного натяжения.

Избыток ионов OH^- в прикатодном слое за счет придания пузырькам водорода отрицательного заряда способствует отталкиванию пузырьков от поверхности электрода. Чем выше напряженность электрического поля и величина заряда электрода, тем больше силы, отрывающие пузырек от электрода, и тем мельче пузырьки. Чем большая неравномерность поверхности электрода, тем больше неравномерность электрического поля – на выступах, углах, проволоке с малым радиусом наблюдается большая напряженность поля, повышенная плотность тока, что обеспечивает быстрый рост и отрыв мелких пузырьков. Степень насыщения жидкости пузырьками водорода прямо пропорциональна катодной плотности тока и обратно пропорциональна плотности пузырьков водорода и их радиусу (а значит и скорости их подъёма):

$$C_n = \frac{3}{4} \left[\frac{A_z \cdot t_z \cdot i_k}{\pi \cdot r_n^3 \cdot \rho_n \cdot H_\phi} \right] \quad (4.1)$$

где: C_n - концентрация пузырьков водорода в электрофлотационной установке;

A_z - электрохимический эквивалент водорода;

t_z - продолжительность электролиза;

i_k - катодная плотность тока;

r_n - средний радиус пузырька водорода;

ρ_n - плотность пузырька водорода;

H_ϕ - высота слоя обрабатываемой жидкости над электродным блоком.

Однако при плотности тока, превышающей оптимальное значение, эффект флотации может снижаться, что объясняется нарушением оптимального гидродинамического режима всплывания флотокомплексов при избытке газовых пузырьков. Вследствие этого происходит разрушение пенного слоя и "вторичное загрязнение" очищенной воды. Оптимальная плотность тока зависит от физико-химических свойств системы и обычно при очистке сточных вод от нерастворимых примесей не превышает 3 А/дм².

Оптимальной плотности тока соответствует оптимальная высота слоя обрабатываемой жидкости. Если в

электрофлотационном аппарате жидкость обрабатывается в слое, высота которого меньше оптимальной, то соответственно возрастает удельный расход электроэнергии. Увеличение высоты слоя сверх оптимальной не влияет на удельный расход электроэнергии, а приводит к тому, что в установке возникает дополнительный объём, расположенный между пеной и оптимальным уровнем. Этот объём не может рационально использоваться, так как прилипание газовых пузырьков к частицам происходит главным образом в слое жидкости оптимальной высоты. Таким образом, общая рабочая высота электрофлотационной установки должна определяться как сумма двух величин: оптимальной высоты слоя обрабатываемой жидкости и высоты слоя пены.

Скорость электрофлотации в значительной степени зависит от температуры обрабатываемой жидкости. Повышение температуры способствует уменьшению перенапряжения выделения водорода примерно на 2-3 мВ на каждый градус, с повышением температуры от 20 до 70-80 °С оно снижается для большинства металлов на 30-40 %. При этом уменьшается вязкость жидкости и поверхностное натяжение на границе фаз, что интенсифицирует процесс электрофлотации.

В РХТУ им. Д.И.Менделеева разработаны электрофлотационные аппараты с нерастворимыми анодами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, жиров, масел, дисперсных органических веществ. Электрофлотационные аппараты выпускаются двух типов: безреагентный электрохимический модуль очистки и электрохимический модуль глубокой доочистки сточных вод.

Безреагентный электрохимический модуль предназначен для очистки сточных вод от ионов тяжелых цветных металлов. Модуль состоит из электрокорректора рН, двухсекционного электрофлотатора, вспомогательных емкостей для промывной и очищенной воды, дозирующих насосов.

Работа модуля основана на процессах образования дисперсной фазы нерастворимых гидроксидов тяжелых металлов и их электрофлотации.

Промывная вода, содержащая ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} индивидуально или в смеси, подается в катодную камеру

электрокорректора рН, где за счет электролиза воды выделяется водород и происходит подщелачивание среды до рН гидратообразования тяжелых металлов. В анодной камере, отделенной от катодной мембраной, происходит накопление анионов SO_4^{2-} , Cl^- и других, за счет чего происходит обессоливание воды.

В электрофлотационной камере происходит электрофлотация гидроксидов металлов в виде флотошлама.

Очистка от ионов Cr^{6+} производится после восстановления до Cr^{3+} . Очистка цианосодержащих стоков осуществляется после окисления циана.

Установка работает в непрерывном режиме и обеспечивает извлечение ионов металла в виде гидроксида, доведение рН до оптимальных значений, получение анолита для переработки флотошлама. Флотошлам удаляется из электрофлотатора пеносборным устройством. При локальной очистке сточных вод возможно повторное использование извлеченного гидроксида металла на корректировку и приготовление электролита основной ванны или для переработки электролизом на металл.

С помощью модуля очищают сточные воды с начальной концентрацией ионов тяжелых металлов не более 300 мг/л до конечной концентрации не более 1,0 мг/л. Использование модуля позволяет отказаться от реагентного хозяйства, включающего реакторы, отстойники, фильтры. Модуль легко сочетается с любым другим очистным оборудованием.

Электрохимический модуль глубокой доочистки предназначен для глубокой доочистки сточных вод (после реагентного, электрокоагуляционного и других методов предварительной очистки сточных вод гальванических производств и производств печатных плат) от ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и др. из при любом соотношении компонентов в присутствии различных анионов.

Работа модуля основана на электрофлотационном извлечении малорастворимых соединений тяжелых цветных металлов в основном в виде фосфатов индивидуально или в смеси при рН 7-10 за счет их флотации пузырьками водорода и кислорода. Использование нерастворимых анодов из титана с оксидным покрытием обеспечивает высокое качество очистки и не приводит к

вторичному загрязнению воды Флотошлам удаляется из электрофлотатора пеносборным устройством.

Модуль включает в себя двухсекционный электрофлотационный аппарат, вспомогательные емкости для флокулянта и реагента, дозирующие насосы.

Остаточная концентрация по ионам тяжелых цветных металлов составляет не более 0,01 мг/л (при начальной - не более 1,0 мг/л), дисперсным веществам - 0,5-1,0 мг/л.

На рис.4.6 представлена принципиальная схема двухступенчатой электрофлотационной очистки (использовано оба модуля). Такая схема обеспечивает очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов до ПКД, дополнительное удаление ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- на 15-20 %, а также эффективно удаляет жиры, масла, дисперсные частицы органической природы, снижая ХПК до 50-80 мг $\text{O}_2/\text{л}$.

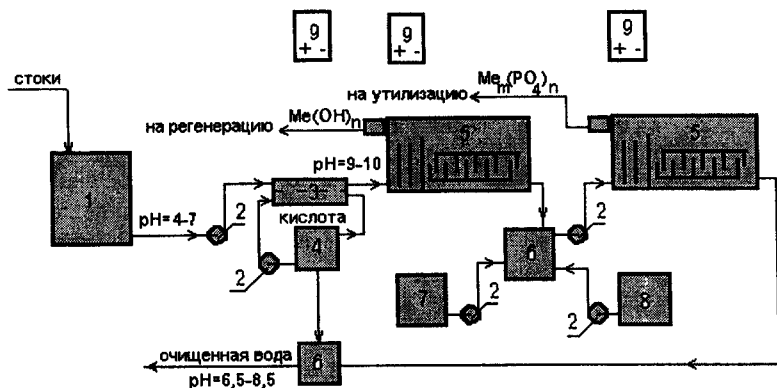


Рис.4.6. Принципиальная схема двухступенчатой электрофлотационной очистки сточных вод: 1-сборник-усреднитель, 2-насос, 3-электрокорректор pH, 4-сборник кислотного раствора, 5-электрофлотатор, 6-смеситель, 7-емкость с раствором фосфата, 8-емкость с раствором флокулянта, 9-выпрямитель (поз.3,4,5 - безреагентный электрохимический модуль, поз.5,6,7,8 - электрохимический модуль глубокой очистки)

4.6. Метод электродиализа

Метод электродиализа целесообразно применять для очистки локальных стоков. Это дает возможность использовать в рецикле не только очищенную воду, но и сконцентрированные вещества: кислоту, щелочь. Промывные воды при наличии механических примесей направляются на фильтр, заполненный активированным углем, а при отсутствии примесей - сразу в электродиализатор.

Электродиализатор разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими те же чередующиеся концентрирующие (рассольные) и обессоливающие (диэлюатные) камеры. Через такую систему пропускается постоянный ток, под действием которого катионы, двигаясь к катоду ("−"), проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми, а анионы, двигаясь в направлении анода ("+"), проходят через анионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. В результате этого из одного ряда камер, например, из ряда четных камер, ионы обоих знаков выводятся в смежный, нечетный, ряд камер (рис.4. 7).

Таким образом, происходит очистка загрязненной ионами воды, которая из четных камер собирается в один поток, а сконцентрированные соли из нечетных камер - в другой поток. На рис.4.8 представлена принципиальная схема электродиализной очистки промывных и сточных вод. Катоды в электродиализаторах изготавливаются из нержавеющей стали или титана, аноды - из платинированного титана или графита. Анионитовые и катионитовые мембраны марок МА-40 и МК-40 выпускаются серийно.

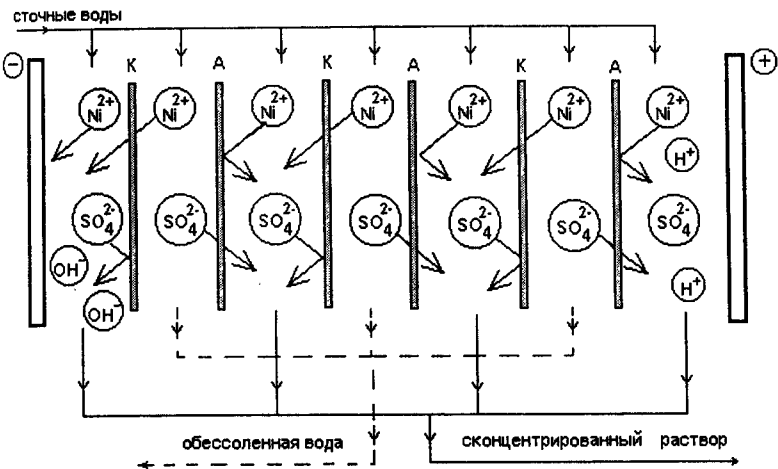


Рис.4.7. Схема процесса электролиза:

К - катионитовые мембраны, А - анионитовые мембраны, (-) - катод, (+) - анод.

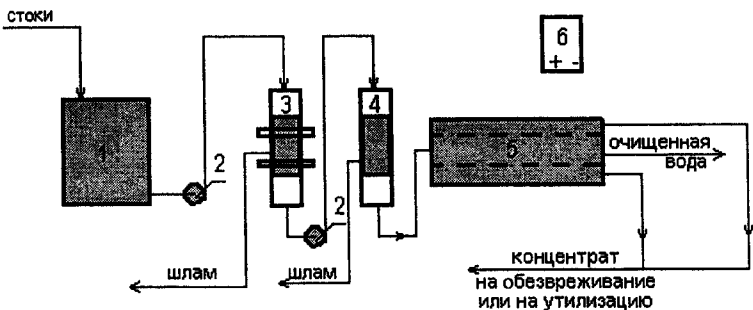


Рис. 4.8. Принципиальная схема электролизной очистки промывных и сточных вод: 1-накопитель стоков, 2-насос, 3-механический фильтр, 4-сорбционный фильтр, 5-электролизатор, 6-выпрямитель.

Очистка сточных вод в электродиализаторах ведется при следующих условиях:

величина рН сточной воды	4-9
начальная концентрация ионов тяжелых металлов	до 100 мг/л
конечная концентрация ионов тяжелых металлов	до 0,1 мг/л
солесодержание в сточной воде, мг/л	100-5000
плотность тока, А/дм ²	0,8-1,8
скорость потока, л/мин	0,5-0,7
температура, °С	18-30.

Периодически электродиализный комплекс промывается серной кислотой. Эта операция позволяет содержать электродиализатор в работоспособном состоянии и избегать избыточного электросопротивления от образования пленки солей на мембранах.

Известны примеры обработки промывных хромсодержащих вод электродиализом.

4.7. Метод обратного осмоса и ультрафильтрации

Процессы обратного осмоса и ультрафильтрации основаны на способности молекул воды проникать через полупроницаемые мембраны. Осмос - самопроизвольный переход воды в раствор (например, сточные воды), отделенный от него полупроницаемой мембраной, при этом со стороны воды возникает осмотическое давление (рис.4.9 "а"). Уровень раствора повышается до тех пор, пока разница в уровнях не уравнивает осмотическое давление (рис.4.9 "б"). При приложении к раствору давления (p), превышающего осмотическое давление (π), возникает обратный ток воды через полупроницаемую мембрану. При этом с противоположной стороны мембраны можно получить очищенную воду. На рис.4.9 "в" представлена схема условий возникновения обратного осмоса. Это явление приводит к тому, что из стоков удаляется вода, а в стоках концентрируются ионы тяжелых металлов и другие загрязнения. Этот механизм справедлив как для обратноосмотических (гиперфильтрационных), так и для ультрафильтрационных установок. Отличие заключается в практической реализации этих методов. При обратном осмосе отделяются частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры

которых сравнимы с размерами молекул воды (диаметр частиц 0,0001-0,001 мкм). В обратноосмотических установках используют полупроницаемые мембраны толщиной 0,1-0,2 мкм с порами 0,001 мкм под давлением 6-10 МПа. При ультрафильтрации размер отделяемых частиц на порядок больше (диаметр частиц 0,001-0,02 мкм). В ультрафильтрационных установках применяют полупроницаемые мембраны с порами 0,005-0,2 мкм под давлением 0,1-0,5 МПа.

полупроницаемые мембраны

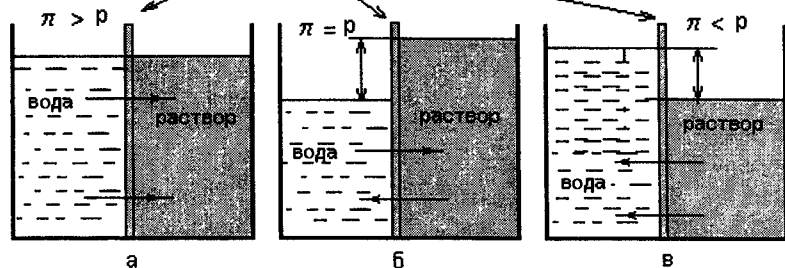


Рис.4.9. Схема условий возникновения обратного осмоса: (стрелки показывают направление движения воды) "а" - осмос, "б" - равновесие, "в" - обратный осмос.

Предложено несколько вариантов механизма обратного осмоса. По одному из них мембраны собирают воду, которая в тонком слое на поверхности мембраны не обладает растворяющей способностью. Если толщина слоя адсорбированных на поверхности мембраны (в том числе и на внутренней поверхности пор) молекул воды составляет половину или более диаметра пор мембраны, то под давлением через поры будет проходить только чистая вода, несмотря на то, что размер многих ионов меньше, чем диаметр пор. Проникновению таких ионов через поры препятствует возникающая у них гидратная оболочка (рис.4.10). Размер гидратных оболочек различен у разных ионов. Если толщина адсорбированного слоя молекул воды меньше половины диаметра пор, то вместе с водой через мембрану будут проникать и растворенные вещества.

Для ультрафильтрации предложен другой механизм разделения. Растворенные вещества задерживаются на мембране потому, что размер молекул этих веществ больше, чем размер пор, или вследствие трения молекул о стенки пор мембраны. В действительности в процессе обратного осмоса и ультрафильтрации имеют место более сложные явления.

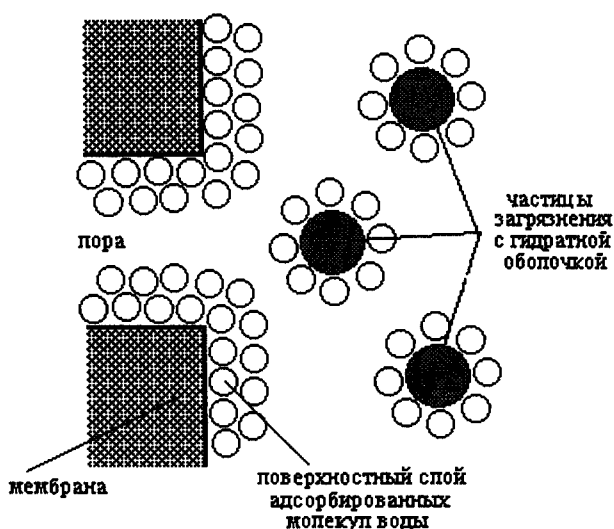


Рис. 4.10. Схема механизма обратного осмоса.

Наибольшее распространение получили мембраны из ацетилцеллюлозы, устойчивые при давлениях до 10 МПа, температурах 0-30 °С, рН 3-8. При 50 °С ацетилцеллюлозные мембраны разрушаются. Наиболее перспективными являются мембраны марки УАМ для ультрафильтрации и марки МГА для гиперфильтрации. За рубежом, в частности в Великобритании, распространены три основных типа материалов мембран: разновидности ацетата целлюлозы, полиамидный полимер и сложные композиционные мембраны, представляющие собой тонкие пленки полиамида, накладываемые на пористый полимерный субстрат, например полисульфон. При очистке промышленных стоков гальванических производств используются

мембраны на основе акрилового сополимера с добавлением нейлона для придания прочности. Мембраны из ацетата целлюлозы и композиционные мембраны, как правило, применяются в виде плоских листов, тогда как полиамидные мембраны - в виде тонких полых волокон.

Процесс мембранного разделения зависит от давления, гидродинамических условий и конструкции аппарата, природы и концентрации загрязнений в сточных вод, а также от температуры. Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрационной поляризации, т.е. к снижению проницаемости и селективности.

Обратный осмос рекомендуется использовать при следующей концентрации стоков: для одновалентных солей - не более 5-10 %; для двухвалентных - 10-15 %; для многовалентных - 15-20 %. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации организуют рециркуляцию раствора и турбулизацию прилегающего к мембране слоя жидкости, применяя мешалки, вибрационные устройства и увеличение скорости движения жидкости вдоль поверхности мембраны.

С повышением давления удельная производительность мембран увеличивается, так как растет движущая сила процесса. Однако при высоких давлениях происходит уплотнение материала мембран, что вызывает снижение проницаемости, поэтому для каждого вида мембран устанавливают оптимальное рабочее давление.

С ростом температуры уменьшаются вязкость и плотность раствора, что способствует росту проницаемости. Однако при этом повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость. Кроме того, при повышении температуры начинается усадка и стягивание пор мембраны (что приводит к уменьшению проницаемости), а также возрастает скорость гидролиза материала мембраны, сокращая срок ее службы.

Наиболее частые нарушения в работе мембран происходят из-за их гидролиза, кольматации (засорения) пор, бактериального воздействия или уплотнения мембранного материала.

Аппараты для ультра- и гиперfiltrации подразделяются по способу укладки мембран на четыре типа: фильтр-пресс с плоскопараллельными фильтрующими элементами; с рулонными

или спиральными фильтрующими элементами; с мембранами в виде полых волокон.

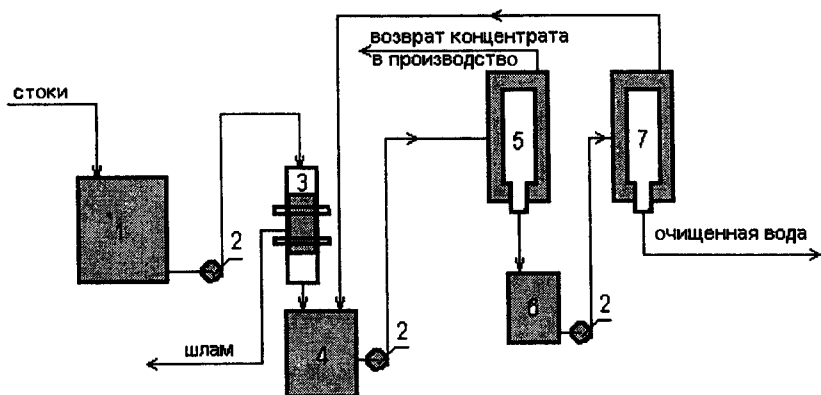


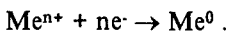
Рис.4.11. Принципиальная схема ультра- и гиперfiltrации (обратного осмоса): 1-накопитель стоков, 2-насос, 3-механический фильтр, 4-накопитель стоков и концентрата 2-ой ступени, 5-обратноосмотический аппарат 1-ой ступени, 6-накопитель фильтрата 1-ой ступени, 7-обратноосмотический аппарат 2-ой ступени.

Наибольшее распространение для очистки сточных вод гальванических производств получили двухступенчатые установки типа УГОС-1 и УГОС-2. На первой ступени происходит концентрирование сточных вод, полученный концентрат возвращается в производство. На второй ступени проводят дополнительную очистку фильтрата первой ступени.

Производительность установки УГОС-1 по фильтрату на первой и второй ступенях составляет соответственно 95 и 70 л/ч, для установки УГОС-2 производительность составляет для первой ступени 630 л/ч, для второй ступени 450 л/ч. На рис.4.11. представлена принципиальная схема ультра- и гиперfiltrации (обратный осмос).

4.8. Метод электролиза, в том числе на объемно-пористых электродах

Электролиз является эффективным методом извлечения тяжелых, цветных, благородных и драгоценных металлов, в первую очередь Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Cd из разбавленных растворов электролитов. Катодное восстановление металлов происходит по схеме:



Эффективность процесса существенно зависит от массопереноса, концентрации ионов металлов, плотности тока. В последнее время широкое практическое применение нашел электролиз на объемно-пористых электродах, позволяющий эффективно извлекать металлы из сильно разбавленных растворов электролитов - промывных вод.

Установки для электрохимической регенерации типа ЭУ-1М обеспечивают извлечение цветных и благородных металлов из промышленных растворов и сточных вод с исходной концентрацией 0,02-2,0 г/л до остаточной концентрации менее 0,1 мг/л. Используются объемно-пористые электроды из волокнистых углеграфитовых материалов, сквозь поры которых прокачивается обрабатываемый раствор. Катодные и анодные камеры проточного кассетного типа, электродные пространства разделены ионообменными мембранами. Высокорастворимая реакционно-активная поверхность катодов позволяет увеличить производительность электролиза более, чем в 100 раз по сравнению с аппаратами с плоскими и пластинчатыми катодами при практически равных габаритных размерах. На рис.4.12 представлена принципиальная схема электролитической очистки.

При циркуляции раствора сквозь объем электрода металл осаждается на углеграфитовом катоде. Электроды с осажженным металлом могут использоваться в качестве растворимых анодов в ванне нанесения покрытий. Электролизер может устанавливаться рядом с ванной улавливания или многоступенчатой каскадной ванной промывки. В этом случае наиболее экономически целесообразной концентрацией ионов тяжелых цветных металлов является 0,1-0,5 г/л.

Метод электролиза находит применение и для обезвреживания цианосодержащих сточных вод и отработанных растворов с концентрацией цианидов более 200 мг/л. Очистку воды от цианидов проводят в бездиафрагменных открытых электролизерах непрерывного или периодического действия. В качестве анодов используют графитированный уголь в виде плит или стержней по ГОСТ 11256-73 или магнетит и PbO_2 на титановой основе. Анодная плотность тока 0,5-2 А/дм². Катоды - из легированных сталей.

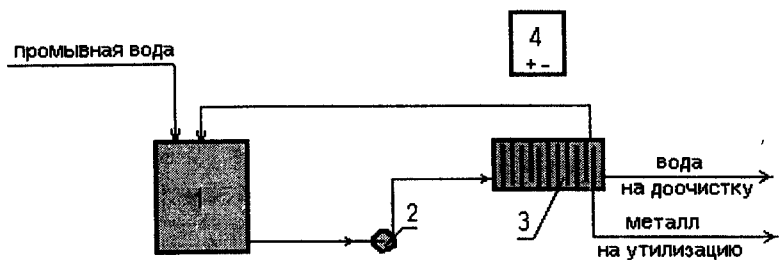
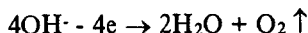
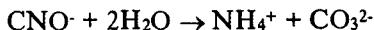
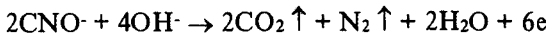
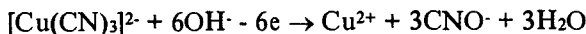
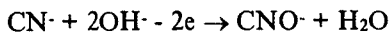
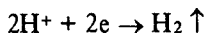


Рис.4.12. Принципиальная схема электролитической очистки:
1-сборник промывной воды, 2-насос, 3-электролизер, 4-выпрямитель.

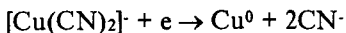
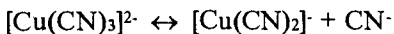
При электролизе на аноде в щелочной среде происходит электрохимическое окисление CN^- -ионов и комплексных анионов типа $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$:



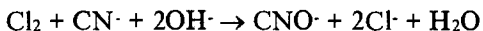
На катоде происходит образование водорода при разряде ионов H^+ :



или осаждение металлов при разряде ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, образующихся при диссоциации комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$:



Для повышения электропроводности очищаемых сточных вод, снижения расхода электроэнергии, интенсификации процесса окисления цианидов добавляют NaCl в количестве 5-10 г/л, при электролизе которого образуется активный хлор (гипохлорит натрия), участвующий в процессе окисления цианидов:



Реакция среды $\text{pH} > 11$, температура не более 40-50 °С, объёмная плотность тока 1-3 А/л, продолжительность обработки 20-30 мин. Удельный расход электроэнергии 40 кВт·ч/м³.

Преимуществами данного метода при обезвреживании цианосодержащих сточных вод (по сравнению с реагентными) являются: компактность установки; простота эксплуатации; возможность автоматизации; степень очистки от цианидов практически 100 %-ная; утилизация металлов из сточных вод до 80 % (остальная часть металлов удаляется в виде гидроокисей); возможность обработки высоко концентрированных растворов. В качестве недостатков можно отметить загрязненность очищенных стоков активным хлором до 200 мг/л и невозможность интенсификации процесса путем повышения температуры реакционной среды.

4.9. Адсорбционный метод

Сорбцией называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (сорбентом) какого-либо вещества из окружающей среды. Различают три основные разновидности сорбции – адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию.

Адсорбция – поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости (адсорбента).

Абсорбция – поглощение какого-либо вещества из окружающей среды всей массой поглощающего тела (абсорбента). Абсорбция жидким абсорбентом какого-либо вещества из газовой смеси называется растворением. Абсорбция жидким абсорбентом какого-либо вещества из жидкой смеси называется экстракцией.

Хемосорбция – поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (хемосорбента) в результате образования химической связи между молекулами вещества и хемосорбента.

Адсорбцию широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биологической очистки, значительно реже – для очистки от ионов тяжелых металлов. Использование адсорбции для удаления гетерогенных примесей экономически не оправдано и не практикуется. Блок адсорбционной очистки, как правило, включают в схему на заключительной стадии обезвреживания воды, когда из неё отстаиванием, фильтрацией, коагуляцией уже удалена основная масса взвешенных частиц, эмульгированных смол и масел, и вода освобождена от крупных мицелл коллоидных систем.

Адсорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций примесей в воде, однако более всего её преимущества сказываются на фоне других методов очистки при низких концентрациях загрязнений. Основные области применения адсорбционных процессов в очистке воды – подготовка питьевой воды и доочистка сточных вод.

При адсорбции из растворов происходит поглощение адсорбентом как молекул загрязнения так и воды. Кроме того при очистке водных растворов происходит конкуренция двух видов межмолекулярных взаимодействий: гидратация молекул загрязнителя, т.е. взаимодействие их с молекулами воды в растворе, и взаимодействие молекул загрязнителя с адсорбентом.

Конкуренция процессов гидратации и адсорбции молекул загрязнителя и адсорбции молекул воды лежит в основе разграничения сорбентов для удаления из воды органических и неорганических веществ. Для адсорбции органических веществ применяют углеродные пористые материалы – активные угли, дробленые материалы различного органического происхождения: уголь, кокс, топливные шлаки, сорбенты на основе целлюлозы и резины, синтетические полимеры. Полярные гидрофильные материалы – иониты, глины, силикагели, алюмогель, цеолиты,

оксиды и гидроксиды для адсорбции органических веществ малопригодны, так как величина энергии взаимодействия их с молекулами воды равна величине энергии сорбции молекул органических загрязнений или превышает её. Эти гидрофильные материалы используют для удаления из воды неорганических соединений, присутствующих в ней, как правило, в ионной форме.

Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли. С их помощью возможно практически полное удаление из растворов почти всех органических соединений, а при определенных условиях и эффективная очистка воды от некоторых токсичных ионов неорганических веществ, в том числе ионов тяжелых металлов. Сорбционная емкость активированного угля по отношению к ионам тяжелых металлов значительно повышается в том случае, если уголь гранулируется, а затем на его поверхность наносится активный компонент, состоящий из тиолтриазинового производного. Для приготовления такого адсорбента гранулированный активированный уголь перемешивают в растворе или суспензии тиолтриазинового производного и доводят рН смеси до величины ≥ 3 в водной фазе.

В качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств предлагается также использовать силикатный адсорбент, содержащий более 50 мас.% SiO_2 , например природный или синтетический цеолит. Обработку сточных вод проводят добавлением в неё цеолита при рН=5-9, образовавшийся осадок отделяют и высушивают. Вес адсорбента в осадке составляет 10-50 мас.%. Перед обработкой сточных вод цеолит хорошо измельчают для увеличения поверхности его контакта с жидкостью.

Для извлечения простых или комплексных ионов тяжелых металлов из сточных вод можно использовать адсорбент, получаемый путем нагревания органического гумуса (предпочтительно смешанного с поливинилацетатом или желатином) при 200-250 °С в течение 1 ч в присутствии формальдегида или его производных (параформальдегида, гексаметилентетрамина и др.). В качестве источника органического гумуса предлагается использовать продукт ферментативного разложения избыточного активного ила, образующегося в результате биохимической очистки сточных вод. Поливинилацетат или желатин от 1 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. гумуса являются

связующими компонентами. Формальдегид или его производные используются в количестве 0,1-10 мас.ч. на 100 мас.ч. гумуса, причем наиболее предпочтительно применять их в виде водного раствора.

Удаление солей тяжелых металлов из сточных вод может быть осуществлено при смешении этих вод с порошкообразным неорганическим материалом и ПАВ с последующим обжигом полученной смеси при 1000-1300 °С. В качестве порошкообразного неорганического материала может быть использована глина, тальк или каолин. В результате такой обработки образуется твердый продукт, не выделяющий тяжелых металлов при выщелачивании. Так, водный раствор, содержащий 100 мг/л хрома (VI), обрабатывают смесью, состоящей из 93-94 мас.% глины, 5 мас.% бентонита (в качестве связующего) и 1-2 мас.% ПАВ. После фильтрации и сушки при комнатной температуре твердый продукт покрывают глазурью и подвергают обжигу при 1230 °С в электропечи. Полученный материал не выделяет хрома при контакте с водой.

В качестве адсорбента для очистки промывных хромсодержащих вод предложено использовать фильтр с активированным углем. Сточные воды предварительно подкисляются до рН 1,5-2,0. Скорость фильтрации и рН среды меняются в зависимости от содержания Cr^{6+} и составляют соответственно 7 м/ч и рН 2 при концентрации Cr^{6+} до 5 мг/л и 0,1 м/ч и рН 1 при концентрации Cr^{6+} до 150 мг/л. Регенерацию адсорбента производят раствором серной кислоты. При регенерации адсорбента 15 %-ным раствором NaOH элюат содержит ион CrO_4^{2-} в виде Na_2CrO_4 . После регенерации адсорбент отмывают водопроводной водой до рН 7-8.

Калифорнийским технологическим институтом (США) запатентован магнитный сорбент для удаления ионов тяжелых металлов, а также анионов, таких как нитраты, фосфаты, бораты, фториды. Сорбент представляет собой гранулы магнетита, покрытые тонким слоем полисахарида, например хитозана. Хитозан является отходом переработки устриц, крабов, омаров, раков. Для приготовления сорбента хитозан растворяют в разбавленной HCl при рН 1-3 и к полученному раствору добавляют $FeCl_3$, а затем щелочь до рН 8-9. В результате образуются гранулы Fe_3O_4 , покрытые слоем затвердевшего хитозана. Содержание железа в сорбенте 90 и более мас.%, размер полученных гранул от 100 до 1000

Ангстрем. Хитозан образует хелатные соединения с ионами тяжелых металлов и анионами при диспергировании сорбента в сточных водах и перемешивании в течение 1 ч. После этого сорбент может быть удален из сточных вод осаждением в магнитном поле.

Очистка сточных вод на гранулированных сорбентах проводится в адсорберах с плотным, взрыхленным, движущимся и псевдоожиженным слоем. Одно- и многослойные адсорберы с плотным слоем гранулированного активного угля работают с восходящим и нисходящим потоками воды, по параллельной и последовательной схемам.

Сорбцию загрязнений на пылевидных сорбентах ведут либо в аппаратах с перемешиванием воздухом или мешалкой, либо на намывных фильтрах. Во всех случаях могут применяться одна или несколько последовательных ступеней с неограниченным числом параллельных технологических линий.

На рис. 4.13 представлена принципиальная схема адсорбционной очистки сточных вод.

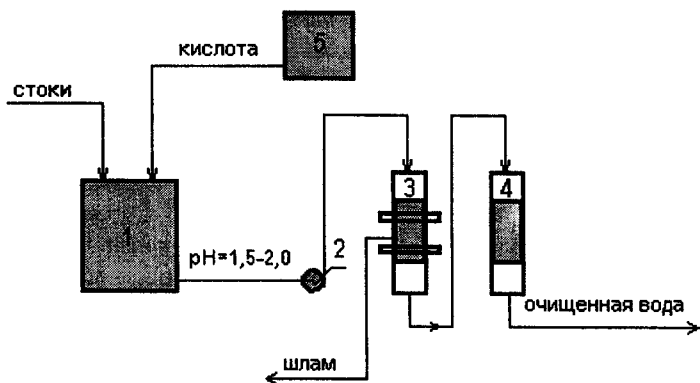


Рис. 4.13. Принципиальная схема сорбционной очистки сточных вод:
1-накопитель стоков, 2-насос, 3-механический фильтр, 4-адсорбер,
5-дозатор кислоты (рН 1,5-2,0 для очистки от ионов хрома).

4.10. Метод жидкостной экстракции

Экстракцией называют процесс извлечения одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел с помощью избирательных растворителей (экстрагентов). В основе метода жидкостной экстракции лежит массообменный процесс, протекающий с участием двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидких фаз, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. Для повышения скорости процесса исходный раствор (сточную воду) и экстрагент приводят в тесный контакт. В результате взаимодействия фаз получают экстракт - раствор извлекаемого компонента в экстрагенте и рафинат - остаточный исходный раствор (очищенная сточная вода), из которого с той или иной степенью полноты удален экстрагируемый компонент.

Полученные жидкие фазы (экстракт и рафинат) отделяют друг от друга отстаиванием, центрифугированием или другими механическими способами. После этого производят извлечение экстрагируемого вещества из экстракта с целью возврата экстрагента в процесс экстракции путем реэкстракцией другим растворителем, а также выпариванием, дистилляцией, химическим взаимодействием или осаждением.

Так как совершенно нерастворимых в воде жидкостей нет, то в процессе экстракции часть экстрагента растворяется в сточных водах, становясь при этом новым загрязнителем воды; поэтому необходимо извлекать экстрагент и из рафината. Потери экстрагента со сточными водами допустимы лишь при условии его растворимости в воде не выше ПДК и низкой стоимости экстрагента.

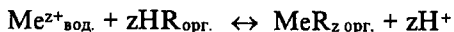
В процессе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов методом жидкостной экстракции металлы переходят в органическую фазу, а затем в результате реэкстракции - из органической фазы (экстракт) в водный раствор. Таким образом достигается очистка сточных вод и концентрирование металла, т.е. создаются условия для его регенерации (например, электролизом).

Органическая фаза содержит экстрагент и органическую жидкость - растворитель экстрагента (керосин, бензол, хлороформ, толуол и т.д.). В качестве экстрагентов используют органические

кислоты, эфиры, спирты, кетоны, амины и др., а рэкстрагентов - водные растворы неорганических кислот и оснований.

Извлечение металлов из водной в органическую фазу проводят тремя способами: 1) катионообменной экстракцией - т.е. обменом извлекаемого катиона металла на катион экстрагента; 2) анионообменной экстракцией - т.е. обменом металлсодержащего аниона на анион экстрагента; 3) координационной экстракцией, при которой образуется координационная связь молекулы или иона экстрагента непосредственно с атомом (ионом) экстрагируемого металла.

Катионообменная экстракция в общем виде описывается уравнением:

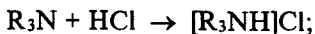


где Me - металл валентностью z; R -кислотный остаток органической кислоты.

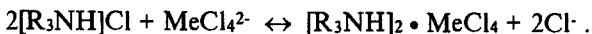
Катионообменными экстрагентами являются кислоты жирного ряда типа RCOOH (например, карбоновые кислоты) с числом углеродных атомов в радикале от 7 до 9 и нафтеновые кислоты, которые получают из сырой нефти.

Разновидностью катионообменной экстракции является экстракция комплексообразующими (хелатообразующими) экстрагентами. В этом случае экстракция происходит в результате ионного обмена и координации экстрагента с атомом (ионом) экстрагируемого металла с образованием внутрикомплексных соединений.

В процессах анионообменной экстракции в качестве экстрагентов используют амины первичные RNH_2 ; вторичные R_2NH и третичные R_3N (R-C7-C9). В аминах азот имеет неподеленную пару электронов, что дает возможность образовывать координационные соединения:

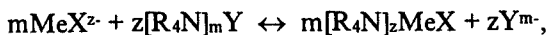


образующиеся при обработке кислотой соли аминов могут обменивать анион кислоты на металлсодержащие анионы, например



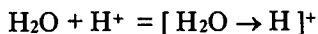
В щелочной среде амины могут находиться не в виде солей, способных обменивать анион, а в виде нейтральных молекул, поэтому их применяют только в кислых средах.

Еще одним классом анионообменных экстрагентов являются четвертичные аммониевые основания (ЧАО) и их соли (ЧАС). ЧАО являются производными иона аммония $(\text{NH}_4)^+$: R_4NOH . Наиболее употребимы такие ЧАС, как триалкил-бензиламмонийхлорид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{R}_3\text{N})\text{Cl}$, тетраалкиламмонийхлорид $(\text{R}_4\text{N})\text{Cl}$, триалкилметиламмонийхлорид $(\text{CH}_3\text{R}_3\text{N})\text{Cl}$, где $\text{R} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=8-10$. ЧАС способны экстрагировать металлсодержащие соли из кислых и щелочных растворов по типу реакции анионного обмена:

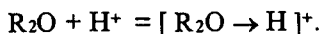


где z - заряд металлсодержащего аниона MeX ; m - заряд аниона ЧАС(Y).

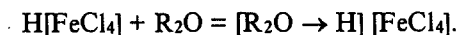
К нейтральным экстрагентам относятся: 1) органические спирты общей формулы ROH (в углеродном радикале от 7 до 9 атом углерода); 2) кетоны R_2CO , из которых наиболее широко используют метилизобутилкетон $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$; 3) простые эфиры R_2O [диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$]; 4) сложные эфиры, образующиеся при взаимодействии спиртов с неорганическими кислотами, например, трибутилфосфат - ТБФ $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$; 5) триалкилфосфиноксид R_3PO ; 6) сульфоксид R_2SO . Все эти экстрагенты имеют кислородсодержащие группы и являются полярными. Экстракция диэтиловым эфиром проходит по оксониевому типу. Сущность подобных реакций состоит в том, что ион водорода в водных сильнокислых растворах образует комплексный устойчивый ион - гидроксоний H_3O^+ :



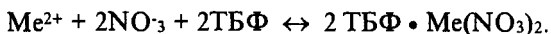
Стрелкой обозначена координационная связь. Такие же комплексные положительно заряженные ионы образует ион водорода с органическими веществами, содержащими кислород:



Металл экстрагируется в виде комплексного аниона, например



Нейтральные экстрагенты могут экстрагировать и катионы металлов в случае непосредственного присоединения полярной группы молекулы экстрагента к катиону (сольватный тип взаимодействия), например, экстракция трибутилфталатом (ТБФ):



Рекомендуется для извлечения из сточных вод металлов применять следующие экстрагенты:

ТБФ - для извлечения Au, Cd, Hg, Fe, металлов платиновой группы, Ca, Sr, V, In, Ga, Se, Te;

алкилфосфорные кислоты - Cu, Cs, Mg, Co, Ni, V, Mo, As, Sb;

жирные и нафтеновые кислоты - Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Mg, Al, Pb, Bi, Fe, Ni, Ga;

пиридиноксиды, оксиды аминов - Ag, Zn, Mo, W, Fe, Co, Ni;

хлорекс - Au, Zn, Ga, Ti, Ge, Pd;

амины - Au, Zn, Cd, Be, V, Mo, Se, Mn, Fe, Co, Ni, металлов платиновой группы, Re.

Экстракция может быть экономически выгодным процессом, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на его проведение. Для каждого вещества существует концентрационный предел рентабельности извлечения его из сточных вод. В общем случае можно считать, что большинство веществ при концентрации выше 3-4 г/л рациональнее извлекать экстракцией, чем адсорбцией. При концентрации меньше 1 г/л экстракцию следует применять только в особых случаях.

Для очистки сточных вод наиболее часто применяют процессы противоточной многоступенчатой экстракции и непрерывной противоточной экстракции.

Схема многоступенчатой экстракционной установки представляет собой батарею смесителей и отстойников: каждая ступень состоит из смесителя воды с экстрагентом и отстойника. Свежий экстрагент и сточная вода поступают с противоположных сторон.

Схема непрерывной экстракции в противоточной установке с регенерацией экстрагента показана на рис. 4.14.

Экстракция производится в аппаратах различной конструкции: распылительных, насадочных, тарельчатых колонках, а также в центробежных экстракторах (на рис.4.14 пертрактор - совмещенные центробежные экстрактор и резкстрактор).

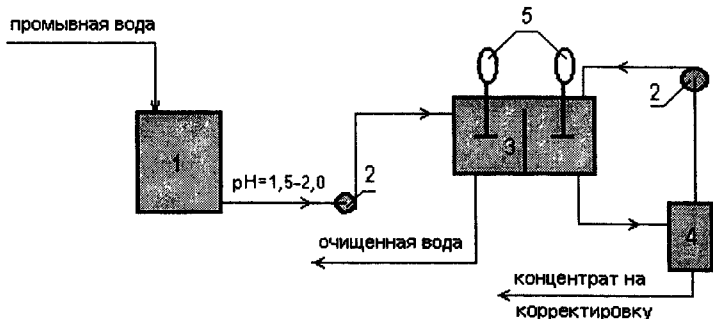


Рис. 4.14. Принципиальная схема жидкостной экстракции: 1-сборник промывной воды, 2-насос, 3-пертрактор, 4-накопитель концентрата кислого раствора, 5-механические мешалки.

4.11. Метод дозированного выпаривания

В США первая вакуум-выпарная установка для регенерации хромовой кислоты из стоков участка хромирования была пущена в эксплуатацию в 1949 г. На ней проводится очистка и регенерация сбросов из первой ступени каскадной промывки и отработанного раствора рабочей ванны. Этот способ окупается за счет высокой стоимости возвращаемой хромовой кислоты и экономии химикатов для обезвреживания хромосодержащих стоков.

Для повышения экономической эффективности очистки целесообразно проводить очистку стоков, поступающих от многокаскадной (не менее трехкаскадной) ванны промывки.

Вода на очистку поступает из первого каскада ванны противоточной промывки и под небольшим вакуумом закачивается в термосифон испарителя. С внешней стороны он нагревается острым паром, конденсат от которого удаляется снизу испарителя. Вместо острого пара для нагрева испарителя могут использоваться электронагреватели. Нагреваясь от пара, обрабатываемая вода разделяется на две фазы: жидкую и газообразную - и в таком виде подается в сепаратор. Здесь жидкий концентрат собирается в нижней части сепаратора, откуда перекачивается в испаритель

повторно до тех пор, пока не будет достигнута требуемая концентрация тяжелого металла. Пар вакуумируется в холодильник, где он конденсируется, а конденсат направляется вновь в каскадную ванну промывки в последний каскад. При этом количество каскадов противоточной промывки выбирают, исходя из сравнения производительности вакуум-выпарной установки и расхода воды на промывку. При достижении в концентрате нужной концентрации ионов металла установка отключается и концентрат выгружается в сборник, а затем возвращается в рабочую ванну.

На рис.4.15 представлена принципиальная схема очистки промывной воды методом выпаривания. Фактически представленная схема является схемой **безотходной операции нанесения покрытия**, так как в ванну нанесения покрытия полностью возвращаются компоненты электролита, вынесенные с деталями, а в промывную ванну - чистая вода. Это справедливо для операций нанесения большинства покрытий: хромирования, никелирования, цинкования, кадмирования, меднения, нанесения многих сплавов.

В случае термического разложения органических добавок промывную воду перед дистилляцией пропускают через адсорбционный фильтр, а раствор электролита корректируют новой порцией добавки. Применение вакуум-выпарной установки "Сайгак-100" позволяет исключить предварительную адсорбционную очистку промывных вод от органических компонентов, так как за счет повышенного вакуума в испарителе в качестве греющего агента вместо острого пара применена горячая вода с температурой 70-90 °С, что резко снижает опасность разложения органических добавок.

Убыль воды в промывной ванне за счет естественного испарения и уноса деталями можно компенсировать конденсатом острого пара от испарителя.

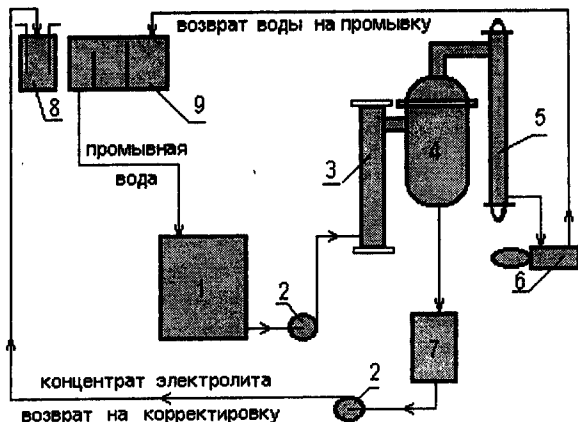


Рис.4.15. Принципиальная схема очистки промывной воды методом выпаривания:

1-сборник промывной воды, 2-насос, 3,4,5, вакуум-выпарная установка (3-испаритель, 4-сепаратор, 5-холодильник), 6-вакуумный насос, 7-сборник концентрированного регенерированного раствора, 8-ваина нанесения покрытия, 9-каскадная ванна промывки.

4.12. Сравнительные характеристики методов очистки сточных вод

В табл. 4.9 представлены достоинства и недостатки методов очистки сточных вод, а также степень их реализации.

Таблица 4.9

Степень реализации	Достоинства	Недостатки
<p>Реализован на большинстве предприятий в виде станций нейтрализации.</p>	<p><u>Реагентный метод</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Широкий интервал начальных концентраций ИТМ 2. Универсальность. 3. Простота эксплуатации. 4. Отсутствует необходимость в разделении промывных вод и концентратов. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Не обеспечивается ПДК для рыбохозяйственных водоемов. 2. Громоздкость оборудования. 3. Значительный расход реагентов. 4. Дополнительное загрязнение сточных вод. 5. Невозможность возврата в оборотный цикл очищенной воды из-за повышенного солесодержания. 6. Затрудненность извлечения из шлама тяжелых металлов для утилизации. 7. Потребность в значительных площадях для шламоотвалов.
<p>Внедрен на ряде предприятий (ВАЗ, "Сигнал", "Ахтуба", "Радиоприбор" и др.). Изготавливаются по индивидуальным проектам: НПФ "ТЭКО" (Москва), НПО "Технология" (Кишинев), ВГУ (Воронеж), ВНИИХТ (Москва), НКТЬ "Импульс" (Нижний Новгород) и др.</p>	<p><u>Метод ионного обмена</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Возможность очистки до требований ПДК. 2. Возврат очищенной воды до 95% в оборот. 3. Возможность утилизации тяжелых металлов. 4. Возможность очистки в присутствии эффективных лигандов. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики. 2. Большой расход реагентов для регенерации ионитов и обработки смол. 3. Необходимость предварительного разделения промывных вод от концентратов. 4. Громоздкость оборудования, высокая стоимость смол. 5. Образование вторичных отходов-элюатов, требующих дополнительной переработки.

Степень реализации	Достоинства	Недостатки
<p>Изготавливаемые установки типа ЭДУ, ЭХО и др. предназначены для обессоливания природных вод. Для гальваностоков единичные случаи внедрения. Разработчики: ЦНТИ, ВНИИХТ, НКТБ "Импульс" и др.</p>	<p><u>Метод электродиализа</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Возможность очистки до требований ПДК. 2. Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл. 3. Возможность утилизации ценных компонентов. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, растворителей, органики, солей жесткости. 2. Значительный расход электроэнергии. 3. Дефицитность и дороговизна мембран. 4. Сложность эксплуатации. 5. Отсутствие селективности. 6. Чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых вод.
<p>Изготавливаемые установки типа УГОС, УРЖ (НИИТОП, Н.-Новгород); УСОВО-2,5-001 (ПО "Точрадиомаш", Майкоп); ДРКИ (СБНПО-Биотехмаш, Москва); УМГ (АО "Мембраны", Владимир) сложны при эксплуатации, используются в редких случаях.</p>	<p><u>Метод обратного осмоса</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Возможность очистки до требований ПДК. 2. Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл. 3. Возможность утилизации тяжелых металлов. 4. Возможность очистки в присутствии лигандов, образующих прочные комплексные соединения. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики. 2. Дефицитность и дороговизна мембран. 3. Сложность эксплуатации, высокие требования к герметичности установок. 4. Большие площади, высокие капитальные затраты. 5. Отсутствие селективности. 6. Чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков.

Степень реализации	Достоинства	Недостатки
<p>Электрокоагуляторы внедрены на ряде предприятий. Разработчики: электрокоагуляционная установка (ЦНТИ, Петропавловск-Камчатский); установка "Лоста" (НИЦ "Потенциал" Ровно); напорный электрокоагулятор "ЭКО" (трест "Цветводоочистка", Екатеринбург); электрокоагулятор (НИИ "Стрела", Тула); электрокоагулятор (ЧНИИТС, Севастополь) и др.</p>	<p><u>Метод электрокоагуляции</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Очистка до требований ПДК от соединений Cr(VI). 2. Высокая производительность. 3. Простота эксплуатации. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием. 5. Малый расход реагентов. 6. Малая чувствительность к изменениям параметров процесса. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения. 2. Значительный расход электроэнергии. 3. Значительный расход металлических растворимых анодов. 4. Пассивация анодов. 5. Невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного содержания. 6. Невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа. 7. Потребность в значительных площадях для шламоотвалов. 8. Необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов 100 мг/л
<p>Внедрен на ряде предприятий. Разработчики: "Гипроцветметобработка", "Казмеханобр". Изготовители: Востокмашзавод (Усть-Каменогорск), Бердичевский машиностроительный завод и др.</p>	<p><u>Метод гальванокоагуляции</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Очистка до требований ПДК от соединений Cr(VI). 2. В качестве реагента используются отходы железа. 3. Малая энергоемкость. 4. Низкие эксплуатационные затраты. 5. Значительное снижение концентрации сульфат-ионов. 6. Высокая скорость процесса 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения. 2. Высокая трудоемкость при смене загрузки. 3. Необходимость больших избытков реагента (железа). 4. Большие количества осадка и сложность его обезвоживания.

Степень реализации	Достоинства	Недостатки
<p>Используется периодически на многих предприятиях. Разработаны электролизеры типа Э-ЭУК, Е-91А, ЭПУ (ВПТИЭМП); модуль-МОПВ (НИТИАП, Нижний Новгород); регенераторы (ЦМИ "Контакт", Пермь)</p>	<p><u>Метод электролиза</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1.Отсутствие шлама. 2.Незначительный расход реагентов. 3.Простота эксплуатации. 4.Малые площади, занимаемые оборудованием. 5.Возможность извлечения металлов из концентрированных стоков. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Не обеспечивает достижение ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения. 2.Аноды из дефицитного материала. 3.Неэкономичность очистки разбавленных стоков.
<p>Внедрен на ряде предприятий. Разработчики и изготовители: РХТУ им. Д.И.Менделеева, ОАО "Импульс", (г. Москва).</p>	<p><u>Метод электрофлотации</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1.Очистка до требований ПДК. 2.Незначительный расход реагентов. 3.Простота эксплуатации. 4.Малые площади, занимаемые оборудованием. 5.Возможность возврата ИТМ до 96%. 6.Возможность очистки от жиров, масел и взвешенных частиц. 7.Высокая сочетаемость с другими методами. 8.Отсутствие вторичного загрязнения. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Незначительное (до 30%) снижение содержания очищаемых стоков. 2.Аноды из дефицитного материала. 3.Необходимость разбавления концентрированных вод.

Степень реализации	Достоинства	Недостатки
<p>Использование сорбентов (кроме активированного угля) крайне редко. Изготавливаются: фильтры типа "ЭКОС-2" в ВНИИХТ сорбенты: в НТЦ "МИУСОРБ" (Видное, Моск.обл.) МП "Поиск" (Ашхабад), ТОО "ТЭТ" (Долгопрудный, МО), ВНИИХТ (Москва).</p>	<p><u>Адсорбционный метод</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Очистка до ПДК. 2. Возможность совместного удаления различных по природе примесей. 3. Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод. 4. Возможность рекуперации сорбированных веществ. 5. Возможность возврата очищенной воды после корректировки рН. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Дороговизна и дефицитность сорбентов. 2. Природные сорбенты применимы для ограниченного круга примесей и их концентраций. 3. Громоздкость оборудования. 4. Большой расход реагентов для регенерации сорбентов. 5. Образование вторичных отходов, требующих дополнительной очистки.
<p>Единичные внедрения на промышленных предприятиях. Изготовитель: "Сайгак-100" - КБ "Рубин" (С-Петербург)</p>	<p><u>Метод дозированного выпаривания</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Очистка до ПДК. 2. Возврат солей и воды в производство. 3. Возможность организации замкнутого цикла без сбросов вредных веществ в окружающую среду. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Высокая энергоемкость. 2. Высокие капитальные затраты. 3. Необходимость использования многокаскадных ванн промывки.

РАЗДЕЛ 5. ПРИНЦИПЫ АДАПТАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦЕХА И СИСТЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В разделе 3 показана многовариантность системы промывок и, как следствие, разнообразие по объёму и количественному составу образующихся сточных вод одного и того же гальванического цеха. Организация более экономичной системы промывок позволяет экономить значительное количество воды и сократить объём образующихся жидких отходов. Но более экономичная система промывок не всегда является рациональной, так как с уменьшением объёма сточных вод увеличивается концентрация содержащихся в них компонентов технологических растворов, а это существенно влияет на работу очистного оборудования и не всегда в лучшую сторону.

Рациональной является такая система промывок, которая обеспечивает получение требуемого качества покрытий с наименьшими капитальными затратами и оптимальным водопотреблением, которое обеспечивает получение сточных вод, объём и состав которых соответствует техническим характеристикам оборудования по очистке.

Зависимость эффективности работы очистного оборудования от параметров сточных вод имеет два практических приложения:

- перед выбором той или иной системы промывок необходимо убедиться в возможности очистных сооружений по очистке образующихся сточных вод, и наоборот;
- выбор того или иного очистного оборудования тесно связан с применяемой системой промывок.

Таким образом, несмотря на то, что гальванический цех по видам обработки и производительности оборудования является малоизменяемой производственной системой, за счет гибкости системы промывок расширяется выбор очистного оборудования, появляется более широкая возможность организации локальных систем очистки и применения новых прогрессивных средств и методов очистки сточных вод. На этом основана адаптация гальванопроизводства и очистных сооружений.

Адаптация гальванопроизводства и очистных сооружений проводится следующим образом:

- при проектировании строящихся и реконструкции старых цехов сначала рассчитывают объём и состав промывных и сточных

вод для нескольких вариантов схем промывок (см. гл. 2.2, 2.4 и 3.1) и подбирают под полученные данные очистное оборудование сначала для обработки промывных вод (локальные системы очистки), потом всех остальных сточных вод; после этого выбирают такую схему промывок, которая соответствует наиболее прогрессивной и эффективной системе очистки промывных и сточных вод с максимальным возвратом химикатов и воды в производство;

- для действующих гальванических цехов с помощью дополнительных мероприятий по рационализации систем промывок (см. гл. 2.6), а также применяя измененные последовательности промывки (см. гл. 2.7.2) и периодически непроточный режим промывки (см. гл. 2.7.3), добиваются получения промывных и сточных вод, объём и состав которых укладываются в технические характеристики применяемого очистного оборудования.

Проиллюстрируем принципы адаптации на гальваническом цехе, рассмотренном в гл. 3.2: вариант цеха № 1 соответствует условиям действующего гальванического цеха, когда отсутствуют свободные производственные площади, рассмотрение обоих вариантов цеха соответствует проектированию нового или реконструкции старого цеха. В таблицах 3.4-3.6 приведены расчетные данные по составу и объему промывных и сточных вод для четырех схем промывок при осуществлении заданной производственной программы (три схемы для варианта цеха 1 и одна схема для варианта 2). Имея эти данные, можно выбрать метод очистки и подобрать очистное оборудование.

Начнем с самого распространенного метода - реагентного. Он применим для всех четырех схем промывок (решение А очистки стоков), причем его осуществление для разных условий рассматриваемого цеха практически одинаково и соответствует принципиальным схемам, изображенным на рис. 4.1 и 4.2. Отличие определяется объемом сточных вод: при обезвреживании хромсодержащих стоков для схемы 1 промывок варианта цеха № 1 (объем стоков 31,9 м³/ч) необходима установка непрерывного действия с полезной емкостью реактора 16 м³, а для схемы 2 промывок того же варианта (объем стоков 17,85 м³/ч) - 9 м³; для схемы 3 промывок (объем стоков 3,15 м³/ч) и схемы промывок варианта цеха № 2 (объем стоков 0,65 м³/ч) лучше использовать установки периодического действия с двумя реакторами по 5 м³. Причем такой объем реактора для схемы промывок варианта цеха

№ 2 соответствует 7-ми часовому объему хромосодержащих стоков и позволяет организовать сменную работу очистного оборудования в следующем режиме: в течение одной рабочей смены наполняется первый реактор, в это время обрабатывается сточная вода во втором реакторе. Во вторую смену наоборот - наполняется второй реактор, а в первом проводится обработка стоков. При обезвреживании кислотно-щелочных стоков для первых двух схем промывок необходимы отстойники в несколько раз большего объема, чем для двух других схем промывок. Несмотря на свою простоту и универсальность, реагентный метод очистки является экологически наименее эффективным. Поэтому рассмотрим возможности использования других методов очистки сточных и, в первую очередь, промывных вод.

Решение Б очистки стоков для варианта цеха № 1 схемы промывок 1.

Большие объемы промывных вод, содержащих ионы тяжелых металлов (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+}), ограничивают выбор очистного оборудования. Наиболее приемлемой для данного случая является двухступенчатая электрофлотационная очистка с использованием электрохимического безреагентного модуля и модуля глубокой доочистки производительностью 10 м³/ч (рис. 4.6). При этом цинксодержащие промывные воды от обеих линий цинкования обрабатываются отдельными потоками по 9,25 м³/ч, никельсодержащие промывные воды объемом 10,4 м³/ч - одним потоком, оловосодержащие промывные воды - двумя потоками по 6 м³/ч. Отсутствие вторичного загрязнения при локальной очистке безреагентным электрохимическим модулем позволяет после него получить флотошлам, содержащий гидроксиды тяжелых металлов и годный после подкисления для вторичного использования для корректировок основной ванны нанесения покрытия. Для подкисления флотошлама можно использовать анолит из электрокорректора рН. Количество возвращаемых ионов цинка, никеля и олова показано в таблице 5.1. После модуля глубокой доочистки флотошлам, состоящий из фосфатов цинка, никеля и олова, направляется на утилизацию. Принцип работы электрофлотационных модулей описан в гл. 4.5.

После электрофлотационной очистки вода смешивается с остальными кислотно-щелочными промывными водами,

нейтрализуется до pH 6,5-8,5 в сборнике-нейтрализаторе и сбрасывается в канализацию. Концентрация в сбрасываемых водах цинка менее 0,002 мг/л, никеля менее 0,0011 мг/л, олова менее 0,0013 мг/л, что удовлетворяет требованиям ПДК.

Хромосодержащие стоки очищаются в гальванокоагуляторе типа КБ-8 производительностью (при очистке только от Cr^{6+}) до 40 м³/ч (рис. 4.4). Механизм гальванокоагуляционной очистки описан в гл. 4.3. Принципиальное решение Б очистки стоков для варианта цеха № 1 и схемы промывок 1 показана на рис.5.1.

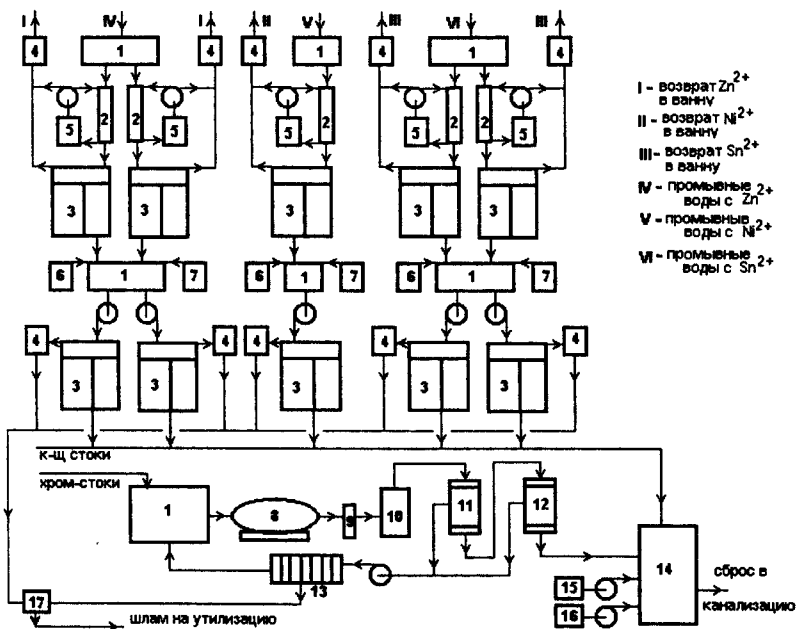


Рис. 5.1. Решение Б очистных сооружений для варианта цеха № 1 схемы промывки 1:
 1 - сборник, 2 - электрокорректор pH, 3 - электрофлотатор, 4 - накопитель флотошлама, 5 - накопитель кислого раствора, 6 - емкость с фосфатом, 7 - емкость с полиакриламидом, 8 - гальванокоагулятор, 9 - ловитель скрапа, 10 - отстойник, 11 - механический фильтр, 12 - фильтр с плавающей загрузкой, 13 - пресс-фильтр, 14 - нейтрализатор, 15 - емкость с раствором кислоты, 16 - емкость с щелочным раствором, 17 - сборник шлама.

Решение Б очистки стоков
для варианта цеха № 1 схемы промывок 2.

Близкие по значению объемы промывных и сточных вод данной схемы промывок к предыдущей схеме определили незначительное отличие данного решения очистки от предыдущего. В данном случае объем никельсодержащих промывных вод позволяет применить обратноосмотическую установку типа УРЖ-1200, которая позволяет вернуть в производство концентрат никелевого электролита и промывную воду. Принцип обратноосмотического метода очистки описан в гл.4.7. Для очистки хромсодержащих стоков объемом 17,85 м³/ч вместо гальванокоагулятора типа КБ-8 лучше подходит гальванокоагулятор типа КБ-1 производительностью до 25 м³/ч.

В остальном принципиальное решение Б для варианта № 1 схемы 2, представленное на рис.5.2, ничем не отличается от предыдущего.

Решение Б очистки стоков
для варианта цеха № 1 схемы промывок 3.

Резкое сокращение объемов сточных вод (до 10 м³/ч) значительно расширило выбор очистного оборудования. В данном случае для очистки общего потока кисло-щелочных сточных вод использован безреагентный электрохимический модуль (электрофлотатор с электрокорректором рН) производительностью 10 м³/ч. Ионы цинка, никеля и олова, выделяющиеся в виде флотошлама, направляются на утилизацию. Хромсодержащие стоки обезвреживаются с помощью электрокоагулятора, после чего они смешиваются с очищенными кисло-щелочными водами и направляются в модуль глубокой доочистки. Причем в данном случае модуль глубокой доочистки будет выполнять свою роль и без введения в обрабатываемую воду фосфатов, так как в сточных водах уже содержится достаточное количество фосфатов (от операции электрохимического полирования). Флотошлам от модуля глубокой доочистки смешивается с флотошлагом от первой степени электрофлотационной очистки и направляется на утилизацию, а очищенные воды сбрасываются в канализацию. Конечная концентрация цинка, никеля и олова в сбрасываемой воде после смешения очищенных кисло-щелочных и хромсодержащих стоков не превышает 0,006 мг/л, что соответствует требованиям ПДК.

Принципиальное решение Б очистки стоков для варианта цеха № 1 и схемы промывок 3 показана на рис.5.3.

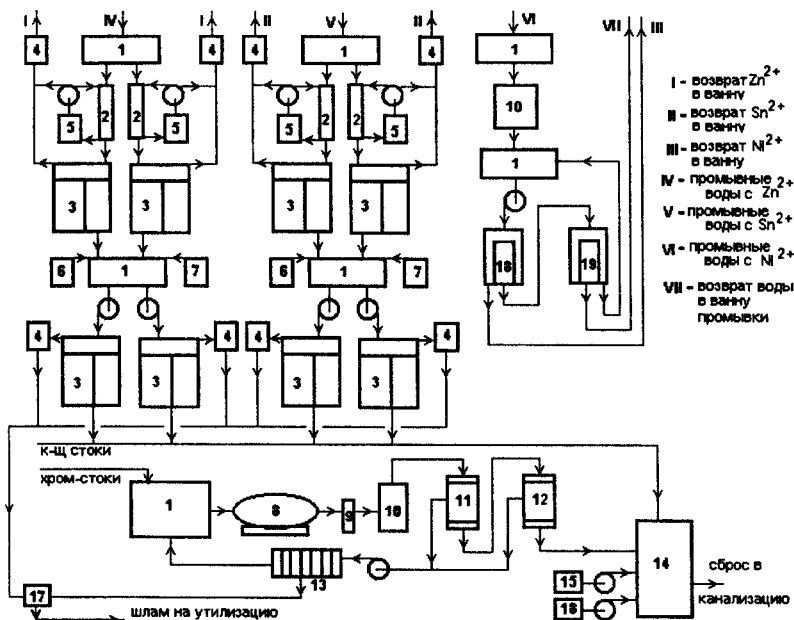


Рис. 5.2. Решение Б очистных сооружений для варианта цеха № 1 схемы промывки 2:
 1 - сборник, 2 - электрокорректор pH, 3 - электрофлотатор, 4 - накопитель флотошлама, 5 - накопитель кислого раствора, 6 - емкость с фосфатом, 7 - емкость с полиакриламидом, 8 - гальванокоагулятор, 9 - ловитель скрапа, 10 - отстойник, 11 - механический фильтр, 12 - фильтр с плавающей загрузкой, 13 - пресс-фильтр, 14 - нейтрализатор, 15 - емкость с раствором кислоты, 16 - емкость с щелочным раствором, 17 - сборник шлама, 18 - 1-ая ступень обратнoосмотической установки, 19 - 2-ая ступень обратнoосмотической установки.

Решение В очистки стоков для варианта цеха № 1 схемы промывок 3.

Принципиальная схема данного решения показана на рис. 5.4 и представляет собой гальванокоагуляционный метод очистки кислотно-щелочных стоков совместно с хромсодержащими стоками в одном потоке с использованием гальванокоагулятора типа КБ-8 или ТЭМЗ-15 с последующей доочисткой в электрофлотационном модуле глубокой доочистки без введения фосфатов. Объем стоков

(7,95 м³/ч) и содержание ионов тяжелых металлов и шестивалентного хрома вполне удовлетворяет техническим характеристикам гальванокоагулятора КБ-8, у которого при обработке смешанного стока производительность составляет 15 м³/ч.

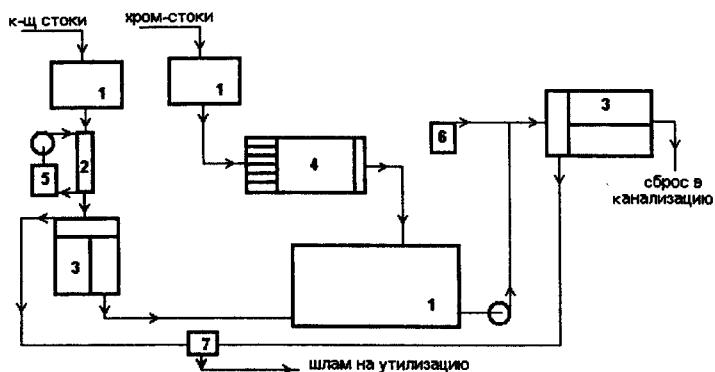


Рис. 5.3. Решение Б очистных сооружений для варианта цеха № 1 схемы промывки 3: 1 - сборник, 2 - электрокорректор pH, 3 - электрофлотатор, 4 - электрокоагулятор, 5 - накопитель кислого раствора, 6 - емкость с полиакриламидом, 7 - сборник шлама.

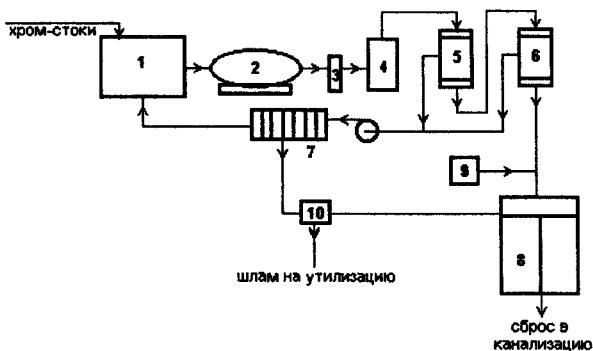


Рис. 5.4. Решение В очистных сооружений для варианта цеха № 1 схемы промывки 3: 1 - сборник, 2 - гальванокоагулятор, 3 - ловитель скрапа, 4 - отстойник, 5 - механический фильтр, 6 - фильтр с плавающей загрузкой, 7 - пресс-фильтр, 8 - электрофлотатор, 9 - емкость с полиакриламидом, 10 - сборник шлама.

Решение Г очистки стоков для варианта цеха № 1 схемы промывок 3.

Локальная очистка цинк-, никель- и оловосодержащих промывных вод в данном решении основана на обратноосмотическом методе с использованием обратноосмотических установок УГОС-2 для обработки цинк- и оловосодержащих промывных вод и УРЖ-1200 для обработки никельсодержащих промывных вод. Эти двухступенчатые установки позволяют организовать водооборот и возврат концентратов электролитов в технологические ванны.

Хромсодержащие стоки очищаются от шестивалентного хрома в электрокоагуляторе и смешиваются с остальными кислотно-щелочными промывными водами в отдельном сборнике, где нейтрализуются до рН 8-9 и направляются на очистку от жиров, масел, ПАВ, ионов железа и алюминия в электрофлотационный модуль глубокой доочистки, после чего сбрасываются в канализацию. Флотошлам направляется на утилизацию. Принципиальная схема решения Г очистки стоков для варианта цеха № 1 и схемы промывок 3 показана на рис.5.5.

Решение Б очистки стоков для варианта цеха № 2.

В данном решении кислотно-щелочные сточные воды в общем потоке очищаются от ионов тяжелых металлов, жиров, масел и ПАВ на двухступенчатой электрофлотационной установке с использованием безреагентного электрохимического модуля (1-я ступень) и модуля глубокой доочистки (2-я ступень). Остаточная концентрация ионов тяжелых металлов менее 0,01 мг/л. Образующийся флотошлам направляется на утилизацию.

Объем хромсодержащих стоков (650 л/ч) позволяет организовать не только их очистку, но и возврат соединений шестивалентного хрома в производство. Для этого сначала все хромсодержащие промывные воды на двухступенчатой обратноосмотической установке УГОС-2 концентрируются, 90-96% воды возвращается на промывочные операции, а концентрат поступает в анодное пространство диафрагменного электролизера, где окисляется трехвалентный хром до шестивалентного, а загрязняющие катионы (железо, цинк, натрий и т.п.) переходят в катодное пространство. Таким образом, в анодном пространстве

накапливаются очищенные от загрязнений соединения шестивалентного хрома и сульфат- и фосфат-анионы. Этот анолит упаривают в вакуум-выпарной установке "Сайгак-100", после чего конденсат возвращается в промывные ванны, а концентрат годен для корректировки электролита электрохимического полирования нержавеющей сталей. Принцип действия вакуум-выпарных установок описан в гл. 4.11. Принципиальная схема решения Б очистки стоков варианта цеха № 2 приведена на рис. 5.6.

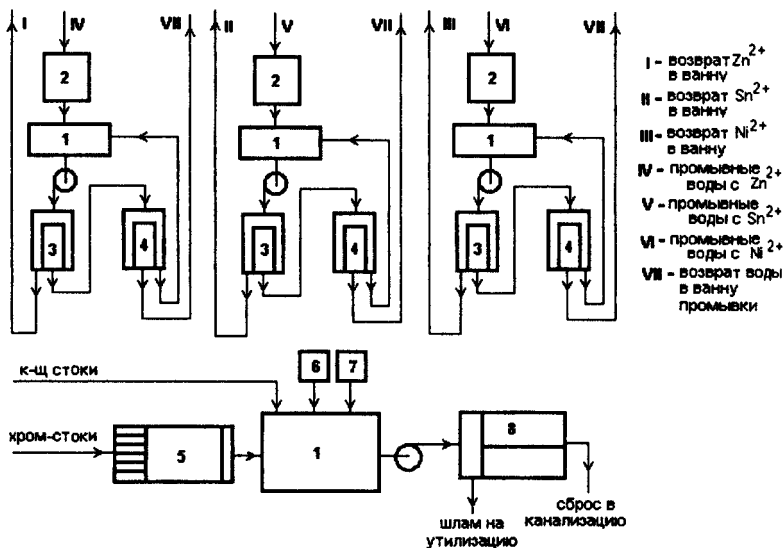


Рис. 5.5. Решение Г очистных сооружений для варианта цеха № 1 схемы промывки 3: 1 - сборник, 2 - механический фильтр, 3 - 1-ая ступень обратноосмотической установки, 4 - 2-ая ступень обратноосмотической установки, 5 - электрокоагулятор, 6 - емкость с раствором кислоты, 7 - емкость с щелочным раствором, 8 - электрофлотатор.

Решение В очистки стоков для варианта цеха № 2.

Решение В очистки отличается от решения Б очистки стоков варианта цеха № 2 только способом очистки кислотно-щелочных стоков. В данном случае промывные воды, содержащие никель и олово, отдельными потоками направляются на двухступенчатые обратноосмотические установки типа УГОС-2, которые позволяют вернуть концентрат электролитов в ванны нанесения покрытия и

обеспечивают водооборот промывной воды. Расчетное количество промывной воды после операции цинкования составляет 29 л/ч на каждой линии цинкования (в табл. 3.4 указаны округленные расчетные значения до величины 50 л/ч для удобства регулировки расхода воды), что вписывается в величину производительности вакуум-выпарной установки "Сайгак-300" - 37 л/ч.

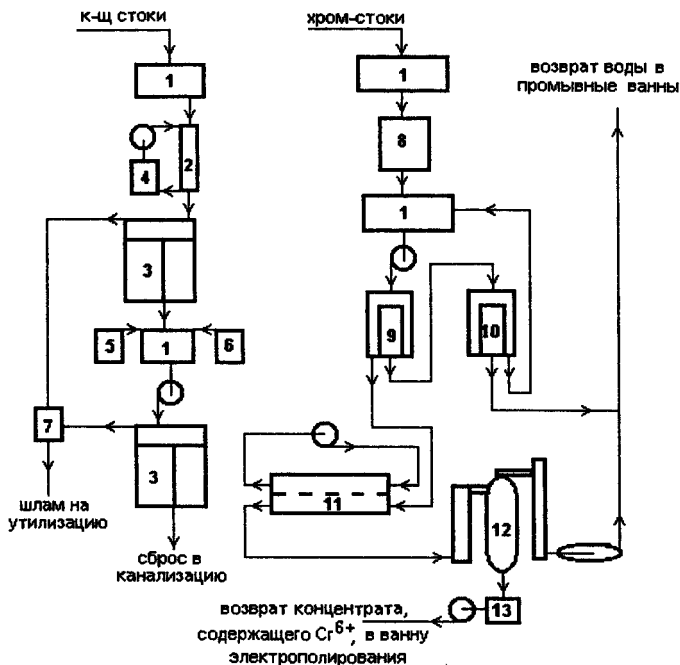
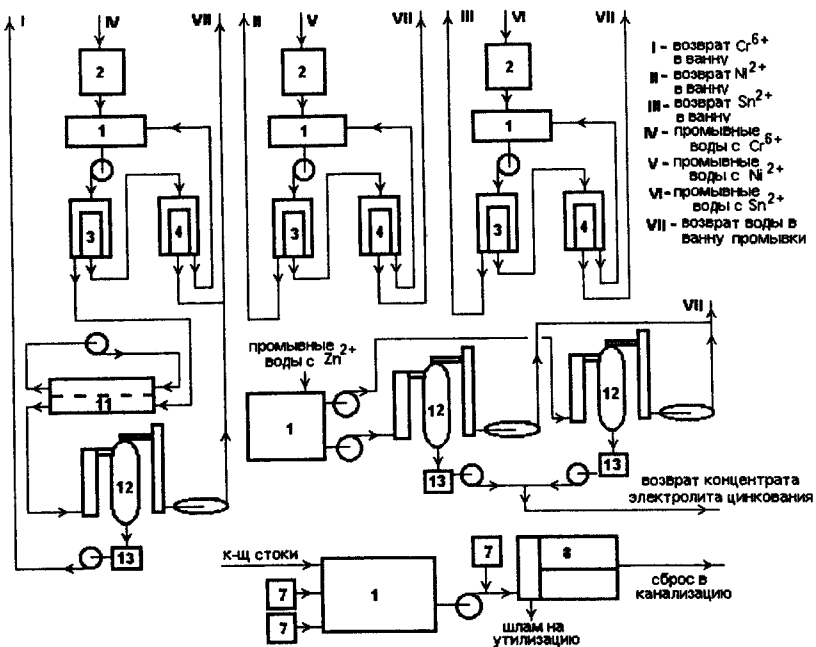


Рис. 5.6. Решение Б очистных сооружений для варианта цеха № 2:

1 - сборник, 2 - электрокорректор рН, 3 - электрофлотатор, 4 - накопитель кислого раствора, 5 - емкость с фосфатом, 6 - емкость с полиакриламидом, 7 - накопитель флотошлама, 8 - механический фильтр, 9 - 1-ая ступень обратноосмотической установки, 10 - 2-ая ступень обратноосмотической установки, 11 - диафрагменный электролизер, 12 - вакуум-выпарная установка, 13 - сборник концентрата.

Поэтому цинксодержащие промывные воды от двух линий цинкования направляются на две вакуум-выпарные установки "Сайгак-300", которые обеспечивают полный возврат в производство чистой промывной воды и концентрата электролита цинкования.



- I - возврат Cr^{6+} в ванну
- II - возврат Ni^{2+} в ванну
- III - возврат Sn^{2+} в ванну
- IV - промывные воды с Cr^{6+}
- V - промывные воды с Ni
- VI - промывные воды с Sn
- VII - возврат воды в ванну промывки

Рис. 5.7. Решение В очистных сооружений для варианта цеха №

1 - сборник, 2 - механический фильтр, 3 - 1-ая ступень обратноосмотической установки, 4 - 2-ая ступень обратноосмотической установки, 5 - вакуум-выпарная установка, 6 - сборник концентрата, 7 - емкость с раствором кислоты, 8 - емкость с щелочным раствором, 9 - емкость с полиакриламидом, 10 - электрофлотатор, 11 - диафрагменный электролизер.

Остальные кислото-щелочные промывные воды собираются в отдельном сборнике, нейтрализуются до pH 8-9 и обрабатываются на электрофлотационном модуле глубокой доочистки (от жиров, масел, ПАВ, ионов железа и алюминия) без добавления фосфатов, после чего сбрасываются в канализацию, а образующийся при этом флотошлам направляется на утилизацию.

Таким образом, данное решение по очистке сточных вод, принципиальная схема которого приведена на рис. 5.7, является самым экологически безопасным, т.к. оно обеспечивает максимальный возврат химикатов и воды в производство.

В табл.5.1 представлен краткий материальный баланс для всех здесь рассмотренных решений очистки. Из табличных данных

следует, что для условий действующего цеха (вариант цеха № 1) самым ресурсосберегающим и экологически безопасным является схема промывок 3 и решение Г очистки сточных вод. При проектировании нового или реконструкции старого цеха можно выбрать либо вариант цеха № 2 с решением В очистки стоков, либо вариант цеха № 1 со схемой 3 промывок и решением Г очистки стоков, так как их воздействие на окружающую среду минимально. В этом случае выбор варианта цеха и схемы промывок будет зависеть от других, в основном экономических, условий.

Таблица 5.1

Материальный баланс по воде и ионам тяжелых металлов

Вариант организации цеха, схема промывки, решение очистки	Расход воды, м ³ /ч	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	%
Вариант цеха № 1 схема промывки 1											
решение очистки А	123,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки Б		0	0	166	90	395	96	100	89	0	0
Вариант цеха № 1 схема промывки 2											
решение очистки А	99,35	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
Вариант цеха № 1 схема промывки 3											
решение очистки А	7,95	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
Вариант цеха № 2											
решение очистки А	6,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
решение очистки Б		0,65	10	0	0	0	0	0	0	535	100
решение очистки В		1,4	21	184	100	411	100	112	100	535	100

Возможны и другие решения по очистке сточных вод, основанные на других методах, в том числе ионообменном, электродиализном 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 данной работы является показать многвариантность 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 123,05 м³/ч воды и для организации очистки 6,7 м³/ч стоков (табл.5.1). 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.

РАЗДЕЛ 6. РЕГЕНЕРАЦИЯ (ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ) ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Регенерационные процессы в гальванотехнике основаны на сочетании нетрадиционных методов тонкой химической технологии, часто требующих более высокого уровня культуры производства, чем технология нанесения покрытий. Поэтому внедрение таких процессов связано не только с техническими трудностями, но и с преодолением психологических барьеров и установившихся стереотипов мышления в производстве, когда на передний план выдвигается только выполнение производственной программы.

Залповые сбросы концентрированных отработанных растворов приводят к безвозвратным потерям цветных металлов и ценных химикатов, а также нарушают нормальную работу очистных сооружений. Поэтому обезвреживание (нейтрализация) отработанных растворов при их сбросе на централизованных очистных сооружениях предприятия или даже в локальных установках может применяться лишь как временное или вынужденное решение при отсутствии других технических возможностей, и его не следует рассматривать как техническое решение, соответствующее современному уровню развития гальванотехники.

Кардинальным решением экологических проблем, возникающих в связи со сбросами концентрированных отработанных растворов, является не обезвреживание их с получением шламов гидроксидов металлов, часто являющихся источниками вторичного загрязнения окружающей среды, а создание мало- и безотходных гальванических производств, включающих регенерацию отработанных растворов и электролитов и утилизацию их ценных компонентов.

Важной характеристикой растворов и электролитов является периодичность их замены и залпового сброса. Эта характеристика особенно важна при выборе из всего комплекса сбрасываемых растворов тех, которые подлежат регенерации в первую очередь. Периодичность слива щелочных растворов обезжиривания и травления алюминиевых сплавов, а также кислотных растворов травления железных и медных сплавов составляет обычно примерно

5-20 суток. С такой же примерно периодичностью сливаются обычно растворы пассивации цинковых и кадмиевых покрытий. Наименьшей периодичностью слива характеризуются электролиты нанесения хромовых, никелевых, цинковых и других металлических покрытий, которые при условии соблюдения высокого уровня технологической дисциплины, а также специальных приемов очистки и корректировки сохраняют работоспособность в течение 1-5 лет. Следует отметить, что частота слива в общем случае связана прямой зависимостью с удельной нагрузкой гальванических ванн. Для ориентировки можно принять следующие значения удельной нагрузки, при которой необходима замена (регенерация) раствора: для щелочных растворов обезжиривания 1-1,5 м²/л, для кислотных растворов декапирования (активирования) стали 1-2 м²/л, для электролитов анодирования алюминиевых сплавов 2-3 м²/л,

С точки зрения основных технологических целей, достигаемых при обработке концентрированных растворов, методы обработки можно разделить на три основные группы: методы регенерации, методы утилизации, методы обезвреживания (нейтрализации).

Методы регенерации восстанавливают работоспособность растворов и электролитов за счет удаления из них примесей. Такие методы наиболее предпочтительны, так как позволяют многократно использовать отрегенированный раствор. При непрерывной регенерации рабочий раствор циркулирует в системе "основная ванна - регенируемая установка", что обеспечивает значительное увеличение срока службы раствора и существенно сокращает количество химикатов, расходуемых на корректировку и приготовление свежего рабочего раствора, а также на обезвреживание залповых сбросов. Таким образом, регенерацию можно считать наиболее значимым методом в технологии обработки концентрированных растворов.

Методы утилизации применяются для следующих целей:

- использование отработанного раствора на том же производстве для других технологических нужд (рекуперация);
- переработка отработанного раствора для получения "смежных" продуктов (например, из осадка гидроксида алюминия можно получить ценный сорбент - цеолит);

- выделение из отработанного раствора отдельных ценных компонентов (цветные металлы, кислоты и другие вещества) и использование их на других производствах.

Обезвреживание (нейтрализация) может быть осуществлено обработкой растворов после их смешения (например, кислых и щелочных растворов) и последующей нейтрализацией, либо нейтрализацией индивидуального раствора или определенной группы растворов для получения труднорастворимых в нейтральной среде соединений металлов и других токсичных компонентов технологических растворов. В обоих случаях о полном обезвреживании можно говорить только при специально организованном складировании и захоронении гидроксидов и нерастворимых солей металлов. Такое решение представляется экономически и экологически нецелесообразным.

Альтернативой является утилизация образующихся в результате нейтрализации гидроксидов металлов, например в производстве глазурей, эмалей и стекла, т.е. переход к методам утилизации отходов обезвреживания. Приведенное выше разделение методов обработки отработанных растворов и электролитов является поэтому условным. Часто одним и тем же методом обработки могут быть осуществлены как регенерация раствора, так и утилизация ценных компонентов. При этом предотвращается выброс вредных веществ в окружающую среду.

6.1. Классификация методов обработки отработанных растворов и электролитов

С точки зрения используемых технологических принципов существующие методы обработки концентрированных отработанных растворов можно условно классифицировать по схеме, приведенной в табл.6.1. Предложенная классификация предназначена для выбора наиболее оптимальных методов регенерации, обезвреживания и утилизации ценных компонентов из отработанных растворов, а также для разработки новых методов и оборудования.

Классификация методов обработки жидких отходов

Методы обработки		Технологические процессы обработки
Реагентно-химические		Нейтрализация Кристаллизационное осаждение Окислительно-восстановительная обработка Каталитические процессы
Физико-химические	Электро-химические	Электродиализ Селективная электрохимическая проработка Диафрагменный электролиз Электролиз на сетчатых и пористых электродах Электрофлотация
	Сорбционные	Ионный обмен Адсорбция Ионообменная жидкостная экстракция Сорбция импрегнированными сорбентами
Физико-механические	Мембранные	Ультрафильтрация Обратный осмос (гиперфильтрация)
	Термическая дистилляция	Дозированное выпаривание
Механические		Отстаивание Микро- и макрофильтрация Центрифугирование

Рекомендуемые методы обработки отработанных электролитов приведены в табл.6.2, технологические режимы обезвреживания более подробно представлены в разделе 4, регенерации - в главе 6.2, рекуперации - в разделе 7, режимы обработки на специализированном оборудовании - в технической документации на это оборудование. Следует отметить, что эта область техники требует самостоятельного развития. да и

практическая реализация методов обработки отработанных растворов и электролитов требует отдельных участков со специальными функциями и задачами.

Таблица 6.2

Рекомендации по обработке отработанных концентрированных растворов

Основные причины выхода растворов из строя	Технологические методы обработки		
	Регенерация	Утилизация	Обезвреживание
1	2	3	4
Растворы обезжиривания			
Накопление не-эмульгированных нефтепродуктов, эмульгированных масел (до 0,4-0,5%), омыленных жиров, взвешенных частиц (до 0,5-1,0 г/л).	Ультрафильтрация с флотацией. Электрофлотация. Обработка сначала фосфатами или силикатами (1-5 г/л), затем солями Са или Mg (0,3-1,5 г/л) с отделением осадка и масла.	Использование для нейтрализации отработанных кислых растворов взамен (или совместно) извести или содопродуктов	
Медьсодержащие растворы			
Серноокислые и пирофосфатные электролиты: накопление Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{+} , Ni^{2+} и др., органических веществ; попадание полировальных паст.	Электролиз на гофрированном или сетчатом катоде с фильтрацией; обработка окислителями. Электролиз периодическим током с соотношением $i_k : i_a = 2:1$.	Электролиз на сетчатых катодах.	Нейтрализация щелочными реагентами.

1	2	3	4
<p>Растворы химического меднения: попадание твердых частиц, Pd^{2+} и других катализаторов; истощение компонентов.</p>	<p>Фильтрация, корректировка. Жидкостная экстракция.</p>	<p>Каталитическое выделение меди при нагревании, фильтрация. Диафрагменный электролиз. Цементация.</p>	<p>Реагентная обработка</p>
<p>Серноокислые растворы травления меди и ее сплавов: накопление ионов меди до 60 г/л.</p>	<p>Электролиз.</p>	<p>Электролиз на сетчатых катодах.</p>	<p>Нейтрализация щелочными реагентами.</p>
<p>Азотнокислые растворы травления меди и ее сплавов: накопление ионов меди до 120 г/л и частичная кристаллизация солей.</p>	<p>Диафрагменный электролиз с катионитовыми мембранами.</p>		<p>Нейтрализация щелочными реагентами.</p>
<p>Никельсодержащие растворы</p>			
<p>Электролиты никелирования: накопление органических веществ; посторонних ионов тяжелых металлов до 50-100 мг/л; солей жесткости; фосфат-ионов.</p>	<p>Сорбция на угле. Селективная электрохимическая проработка. Реагентная обработка.</p>	<p>Получение из отработанного раствора блестящего никелирования электролита матового никелирования. Прямой или диафрагменный электролиз. Цементация.</p>	<p>Нейтрализация щелочными реагентами.</p>

1	2	3	4
<p>Растворы химического никелирования: истощение компонентов, попадание катализаторов и каталитических ядов, локальный перегрев, осаждение никеля на стенках ванны.</p>	<p>Непрерывная или периодическая корректировка.</p>	<p>Ионный обмен. Осаждение никеля восстановителями, фильтрация. Диафрагменный электролиз. Цементация. Жидкостная экстракция.</p>	<p>Нейтрализация щелочными реагентами.</p>
<p>Цинксодержащие растворы</p>			
<p>Электролиты цинкования: загрязнение органическими веществами; накопление ионов Cu, Fe, Cd, Sn.</p>	<p>Реагентная обработка; селективная электрохимическая проработка.</p>	<p>Прямой электролиз.</p>	<p>Нейтрализация до pH 8-9,5</p>
<p>Растворы цинк-фосфатной обработки (фосфатирования) стали: накопление избытка ионов Fe; нерастворимых фосфатов цинка и железа.</p>	<p>Фильтрация и реагентная обработка</p>	<p>Реагентная обработка щелочными реагентами.</p>	

1	2	3	4
Хромсодержащие растворы			
<p>Электролиты хромирования: истощение компонентов, накопление ионов Cr^{3+}; накопление ионов: $\text{Fe} > 8-10 \text{ г/л}$, $\text{Cu} > 2-3 \text{ г/л}$, $\text{Zn} > 0,5 \text{ г/л}$</p>	<p>Электрохимическая проработка. Ионный обмен. Диафрагменный электролиз.</p>	<p>Установка ванн улавливания. Приготовление растворов пассивирования цинковых и кадмиевых покрытий</p>	<p>Реагентное восстановление и нейтрализация щелочными реагентами.</p>
<p>Растворы хроматной пассивации покрытий: накопление ионов Zn до 15 г/л, Cd до 15 г/л, Cr^{3+} $3-7 \text{ г/л}$</p>	<p>Ионный обмен. Диафрагменный электролиз. Электродиализ.</p>	<p>Приготовление малоцентрированных растворов для бесцветной и радужной пассивации.</p>	<p>Реагентное восстановление и нейтрализация щелочными реагентами.</p>
<p>Растворы электрохимического полирования: накопление ионов: $\text{Fe} > 4,2-5 \%$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 1,5 \%$ $\text{Ni} > 5 \text{ г/л}$; выпадение в осадок гидроксидов и основных солей железа.</p>	<p>Диафрагменный электролиз. Фильтрование осадка.</p>		<p>Реагентное восстановление и нейтрализация щелочными реагентами.</p>
<p>Растворы травления меди и ее сплавов: накопление ионов меди до 60 г/л, Cr^{3+} $5-10 \text{ г/л}$.</p>	<p>Диафрагменный электролиз с катионитовыми мембранами.</p>		<p>Электрохимическое восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+}. Химическое восстановление и обработка щелочными агентами.</p>

1	2	3	4
Al-содержащие растворы.			
Электролиты анодного окисления: накопление ионов Al^{3+} до 25 г/л.	Кристаллизация с добавлением $(NH_4)_2SO_4$ 30 г/л или NH_4OH 15 г/л.	Приготовление растворов травления стали.	Обработка щелочными реагентами.
Щелочные растворы травления и химического фрезерования алюминия: накопление алюмината натрия до 80 г/л (по Al).	Электрофлотация. Использование саморегулирующихся щелочных растворов.	Приготовление растворов обезжиривания.	Обработка отработанными кислотными растворами.
Железосодержащие растворы			
Электролиты для осаждения железа и его сплавов: накопление ионов Fe^{3+} .	Введение стабилизаторов; селективная электрохимическая проработка; селективный электролиз с объемно-пористыми катодами; химическая обработка.		
Соляно- или сернокислые растворы травления стали: накопление ионов железа до 60-120 г/л.	Диафрагменный электролиз с жидкими мембранами.	Получение ферритов. Использование для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} .	Обработка щелочными реагентами.
		Проведение "полусухой" нейтрализации с использованием извести.	

6.2. Регенерация отработанных растворов и электролитов

6.2.1. Регенерация растворов обезжиривания

В практике производства отработанные щелочные растворы обезжиривания часто сбрасываются, так как они являются дешевыми отходами. Однако, такие сбросы являются одними из самых вредных, поскольку они парализуют работу многих нереагентных очистных установок. Содержащиеся в отработанных растворах обезжиривания эмульгированные, неэмульгированные и омыленные жиры и масла отравляют ионообменные смолы и мембраны в системах водоочистки, пассивируют электроды в случаях применения электрохимических методов очистки сточных вод на предприятии. Таким образом, проблема предотвращения сбросов обезжиривающих растворов приобрела особое значение.

Выбор методов регенерации отработанных растворов обезжиривания определяется главным образом степенью их загрязненности и остаточным содержанием щелочных компонентов, влияющих на рН обрабатываемой среды. Из-за большого разнообразия их составов следует выделить высокощелочные растворы (с $\text{pH} \geq 13$), такие как стандартные растворы электрохимического обезжиривания, и низкощелочные с применением ПАВ, такие как растворы химического обезжиривания. Причиной выхода их из строя является накопление в них неэмульгируемых и эмульгируемых масел, продуктов омыления жировых загрязнений, а также механических примесей. В зависимости от маслосемкости растворов накопление маслопродуктов в них может достигать 4-5 г/л и более.

Из применяемых способов разделения маслосодержащих растворов наиболее перспективными являются методы мембранной очистки (ультрафильтрация) и электрофлотации.

Ультрафильтрационный метод позволяет очищать обезжиривающие растворы до остаточной концентрации масел не более 2 мг/л; получаемый маслоконцентрат, содержащий 70-95% масла, может быть утилизирован.

Сущность мембранной технологии (ультрафильтрации) заключается в том, что поток обрабатываемой жидкости непрерывно прогоняется при определенных скоростях и давлении через каналы (трубки), у которых стенки являются пористыми

мембранами (рис.6.1.). При этом растворитель (вода) или низкомолекулярные фракции (щелочные компоненты) проходят сквозь поры мембраны и отводятся из аппарата, а в циркулирующем потоке остаются высокомолекулярные вещества. Многократной рециркуляцией достигаются разделение веществ в нужной степени и их концентрирование.

Казанское ПО "Тасма" производит трубчатые ультрафильтры типа БТУ 0,5/2,0. Они представляют собой конструкцию из семи параллельно расположенных открытопористых стеклопластиковых трубок, концы которых герметизированы отвержденным эпоксидным компаундом в виде обойм цилиндрической формы. На внутренней части стеклопластиковых трубок и торцах обойм находится полупроницаемая мембрана из фторопласта марки Ф-1 с удельной производительностью по фильтрату 50 л/(м²·ч), рабочим давлением 0,5 МПа, рабочей температурой 50 °С, рН рабочей среды 1-13.

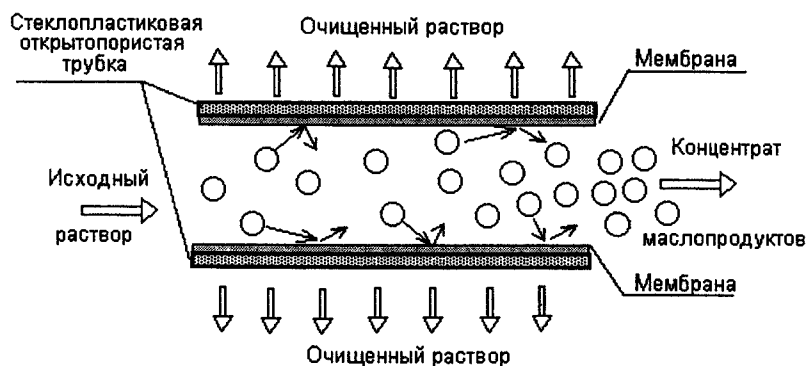


Рис. 6.1. Схема мембранной очистки обезжиривающих растворов

Большинство из существующих ультрафильтрационных аппаратов работают по принципу концентрирования маслопродуктов, при этом по мере возрастания концентрации маслопродуктов снижается производительность процесса. Этот недостаток устраняется предварительным удалением скоалесцированных масел из обрабатываемой среды методом электрофлотации, а также за счет электродиализной обработки жидкости со смещением её рН в кислую область (до рН 8-10). Повышение эффективности протекания мембранных процессов

также возможно за счет совмещения ультрафильтрации с коагуляцией деэмульгированных масляных глобул (с помощью электрохимически генерированного коагулянта) и электрофоретическим удалением их от поверхности мембраны. Для электрохимической генерации коагулянта используют растворимые алюминиевые электроды, размещенные внутри трубчатых элементов, и катоды в виде спирали, намотанной с внешней стороны трубок. Другим способом повышения проницаемости мембран за счет снижения концентрационной поляризации является интенсивная турбулизация пропускаемого раствора методом магнитооживления. Это осуществляется путем введения в напорные каналы (трубки) ультрафильтров микросфер, изготовленных из магнитотвердого материала, что дает возможность с помощью переменного магнитного поля соленоидов создавать в напорных каналах псевдооживленный слой сферической загрузки, чем обеспечивается максимальная турбулизация (перемешивание) раствора у поверхности мембраны.

Электрофлотационный метод позволяет очищать обезжиривающие растворы от деэмульгированных и скоалесцированных маслопродуктов до остаточной концентрации не более 0,5 мг/л; получаемый маслосконцентрат может быть утилизирован в качестве добавок вместо мазута в сырьевую смесь для производства керамзита, в качестве смазочного материала для форм при производстве железобетонных изделий или сдаваться в качестве вторичных маслопродуктов.

Сущность электрофлотационной технологии заключается в том, что поток обрабатываемой жидкости непрерывно пропускается через электролизер, содержащий блок нерастворимых электродов, где в результате электролиза воды происходит выделение газов: водорода и кислорода. Дисперсные частицы прилипают к поверхности пузырьков газа с образованием флотокомплексов, плотность которых значительно ниже плотности раствора. Поэтому флотокомплексы всплывают на поверхность раствора, где образуют устойчивый пенный слой, удаляемый в приемник пены механическим пеносборным устройством. Очищенный раствор поступает в рабочую ванну. Расход электроэнергии составляет 1-2 кВт·ч/м³.

Достоинством электрофлотационного метода является простота конструкции и эксплуатации, а также продолжительность работы до смены электродного блока (до 10 лет).

Применяются также химические методы регенерации обезжиривающих растворов. Например, растворы с рН 7-14, не содержащие фосфатов и силикатов, регенерируют добавлением раствора фосфата или силиката натрия (1-5 г/л), а затем раствором солей кальция (0,3-2 г/л) или магния (0,2-1,2 г/л) при температуре 20 °С. Фосфаты кальция или магния выпадают в осадок, а на поверхности образуется слой масла. После отделения осадка и масла раствор пригоден для повторного использования. Химический реагентный способ проще и дешевле ультрафильтрации. Введение в отработанные обезжиривающие растворы гидроксидов кальция и магния позволяет удалить омыленную органику в виде хлопьевидного хорошо фильтруемого и флотуруемого осадка за счет малой растворимости кальциевых и магниевых мыл.

При обработке гидроксидом кальция одновременно с кальциевыми мылами выпадает в осадок малорастворимый хромат кальция, тем самым происходит очистка обезжиривающего раствора от соединений Cr^{6+} , попадающих в ванну электрохимического обезжиривания с покрытых хромом частей подвесочных приспособлений или при использовании ванны электрохимического обезжиривания для снятия дефектного хромового покрытия.

6.2.2. Регенерация травильных растворов

Другими наиболее часто сбрасываемыми растворами в гальваническом производстве являются травильные. С отработанными травильными растворами в сточные воды попадают до 40% ионов тяжелых металлов, поэтому проблема регенерации таких растворов весьма актуальна. Следует различать технологические подходы к методам регенерации растворов травления стали, медных и алюминиевых сплавов.

Растворы травления стали. В основе технологии регенерации отработанных серно- и солянокислых травильных растворов лежат принципы электродиализа с использованием двух- и трехкамерных электролизеров и различным чередованием катионитовых и анионитовых мембран, образующих концентрирующие и

диэлюатные камеры. Катионы под воздействием постоянного тока, двигаясь к катоду, проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми мембранами, а анионы, соответственно, задерживаются катионитовыми мембранами.

При электролизе отработанных сернокислых травильных растворов протекают следующие процессы. Из находящегося в катодном пространстве раствора происходит непрерывный односторонний переход анионов через анионитовые мембраны в анодные камеры, в которых накапливается серная кислота. Концентрация кислоты в процессе электролиза постоянно возрастает. На анодах, помещенных внутри анодных камер, разряжаются гидроксильные ионы и выделяется газообразный кислород. На катодах первоначально выделяется газообразный водород, а затем после снижения концентрации свободной серной кислоты в обрабатываемом растворе до 1-3 г/л (рН раствора возрастает до 1,7-1,8) на катодах начинается электрохимическое восстановление ионов Fe^{2+} . В результате этого на поверхности катодов образуются осадки металлического железа.

Следует отметить, что в травильных растворах наряду с ионами Fe^{2+} за счет различных окислительных процессов накапливаются также ионы Fe^{3+} , наличие которых снижает выход по току разряжающихся ионов Fe^{2+} , а также приводит к "отравлению" ионообменных мембран, ухудшая их работу. В целях восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} предлагается введение в обрабатываемый раствор стехиометрического количества по отношению к ионам Fe^{3+} газообразного SO_2 . Полученная серная кислота из анодных камер может быть повторно использована для травления металлических деталей.

Одним из вариантов практической реализации принципа электродиализа являются двухкамерные электродиализные аппараты с анионитовыми мембранами, армированными лавсановой тканью или на фторопластовой основе. Аноды изготавливаются из свинцово-сурьмянистого сплава, катоды - из нержавеющей стали.

Другим вариантом практического воплощения принципа электродиализа являются трехкамерные электролизеры, в которых катоды выполнены в виде вращающихся дисков из титана марки ВТ-1 или листового алюминия. Процесс осуществляется при плотности тока 30-35 А/дм², объемной плотности тока 20 А/л и

температуре до 35 °С. Осадок железа в виде порошка непрерывно механически счищается с дисков, промывается, высушивается, диспергируется на шаровой мельнице, пассивируется и затем обжигается для получения товарного железного порошка. Из 1 м³ отработанного травильного раствора можно получить до 95 кг порошкообразного железа и около 170 кг серной кислоты.

Следует отметить, что несмотря на имеющиеся практические разработки в этой области, принципы регенерации травильных растворов в технологии гальванопроизводства применяются редко, что обуславливается не только дешевизной исходных растворов, но и отсутствием серийно выпускаемого оборудования для этих целей.

Растворы травления медных сплавов. Для травления медных сплавов наиболее распространенными являются растворы на основе азотной кислоты в смеси с серной и соляной кислотами, серноокислые растворы с добавлением окислителей H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, а также хроматные (регенерация которых рассмотрена в главе, посвященной регенерации хромсодержащих растворов). Накопление ионов меди в таких отработанных растворах составляет 60-120 г/л.

Для регенерации азотно- или серноокислых растворов наиболее применим метод кристаллизации солей меди в охлаждаемом до 2-4 °С растворе. Для предотвращения образования прочно сцепленной со стенками ванны корки выкристаллизованных солей внутренние стенки ванн обкладывают сменяемой полиэтиленовой пленкой. Очистка методом кристаллизации может осуществляться по замкнутой схеме. Отработанный травильный раствор поступает в ванны-кристаллизаторы, куда добавляется расчетное количество концентрированной серной кислоты. В ванне происходит кристаллизация медного купороса, после чего он извлекается, а маточник поступает в травильные ванны после соответствующего разбавления.

Серноокислые растворы травления меди легко регенерируются методом прямого электролиза электрохимическим восстановлением меди при катодной плотности тока 1,5-2,0 А/дм². Анодами служат свинцовые пластины, катодами - медные, расстояние между ними 5-10 см. Наиболее эффективно осаждение меди протекает при 40-60 °С. Регенерация раствора начинается при концентрации меди 40-60 г/л и заканчивается при концентрации 7-10 г/л. Процесс регенерации экономически эффективен: при выделении в процессе регенерации 1 т меди получается 1,6 т серной кислоты.

Возможна и другая схема регенерации, когда вместо специального электролизера используется ванна травления. В этом случае в торцевой части ванны с помощью деревянной решетки отделяется регенерационная зона, которая оборудуется двумя медными шинами, катодами из медных листов и анодами из листового свинца. Электролиз ведется при тех же параметрах. Метод позволяет сократить расход серной кислоты в 2,5-3 раза и уменьшить слив отработанных кислых растворов в 5-6 раз.

Регенерация отработанных азотнокислых травильных растворов также может быть осуществлена методом электролиза, однако, в этом случае процесс усложняется, так как происходит восстановление азотной кислоты до азотистой, которая является катализатором процесса химического травления меди. Во избежание растворения осаждаемой на катоде меди рекомендуется непрерывно или периодически вводить добавки веществ, связывающих азотистую кислоту, например мочевины. Поскольку ионы NO_2^- являются сильными окислителями, необходимо использовать стойкие к окислению аноды, такие, как платина, ниобий, тантал и др. Выход металла по току в этом процессе 10-15%.

Другим методом регенерации отработанных азотнокислых травильных растворов является метод электродиализа. Регенерация раствора может проводиться как в специальном электродиализаторе, так и непосредственно в ванне травления. Электродиализатор представляет собой ванну, разделенную катионитовой мембраной МК-40 или фторопластовой диафрагмой на две камеры: анодную и катодную. Анодная камера заполнена 15-30 %-ным раствором серной кислоты, катодная - регенерируемым азотнокислым раствором. Катодом служит медная пластина, анодом - свинцовая. Оптимальная величина катодной плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$, межэлектродное расстояние 20 мм, расстояние между катодом и мембраной до 15 мм. Выход меди по току до 75 %. С увеличением межэлектродного расстояния выход меди по току снижается, а удельный расход электроэнергии возрастает. В течение 120 мин происходит снижение концентрации ионов меди с 25 до 12 г/л. Удельный расход электроэнергии при регенерации азотнокислых травильных растворов составляет 2340 кВт·ч на тонну катодной меди.

6.2.3. Регенерация электролитов цинкования.

Основной причиной потери работоспособности электролитов цинкования является загрязнение вредными примесями, которые попадают в электролит как с деталями, так и из окружающей среды (электроды, токоподводы, оборудование и металлоконструкции цеха и т.п.). Причем, на работу электролитов загрязнения оказывают влияние в достаточно малом количестве, поэтому регенерация заключается в очистке электролитов от загрязняющих веществ. В таблицах 6.3, 6.4 и 6.5 представлены типы загрязнений, вид неполадок, вызванных этими загрязнениями, и способы очистки электролитов цинкования от загрязнений.

В случае, когда по тем или иным причинам затруднительно установить вид загрязнения, можно применять универсальные методики очистки электролитов от всего комплекса примесей.

Для восстановления работоспособности отработанных электролитов по нижеприведенным способам необходимо следующее оборудование: электрохимическая ванна, выпрямитель, промежуточные емкости, по объему равные рабочей, фильтрующие установки любого типа. Процесс регенерации можно проводить непосредственно в основной технологической ванне нанесения покрытия. Отходы, получаемые в процессе фильтрации, смешивают с иловым осадком, образующимся на станции нейтрализации.

Таблица 6.3

Очистка отработанного сернокислого электролита цинкования

Вид загрязнения	Характер неполадки	Способ очистки
1	2	3
Электроположительные металлы: медь > 0,08 г/л свинец > 0,05 г/л сурьма > 0,05 г/л олово > 0,8 г/л мышьяк > 0,005 г/л	Покрытие темное, губчатое, рыхлое, полосчатое; коричневое, питтинг; черное, рыхлое; темное, питтинг; темное, полосчатое; темное, рыхлое.	1. Подкислить электролит до pH 1,5-2,5 50 %-ным раствором серной кислоты. 2. Проработать электролит при $i_k=0,5-1,5$ А/дм ² , напряжении не более 2 В, объемном количестве электричества 2-15 А·ч/л, катод- гофрированные стальные листы. Окончание проработки - получение светлых покрытий.

1	2	3
Железо > 0,05 г/л	Покрытие темно-серое с коричневым отливом, пятнистое.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Нагреть электролит до кипения. 2. Добавить 0,3-1 г/л надсернокислого натрия или калия или 0,5-0,8 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода. 3. Через 10-15 мин. нейтрализовать электролит до рН 4-4,2 разбавленным раствором едкого натра, двууглекислой соды или карбонатом цинка при непрерывном перемешивании до помутнения электролита. 4. Дать остыть электролиту и отстояться осадку гидроокиси железа (III). 5. Декантировать раствор или отфильтровать его так, чтобы осадок попал на фильтр в последнюю очередь.
Соединения хрома.	Покрытие отсутствует.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 1-1,5. 2. Нагреть электролит до кипения. 3. Ввести 1 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода или 0,5-1,0 г/л надсернокислого натрия или калия. 4. Охладить электролит до комнатной температуры. 5. При выпадении осадка отфильтровать электролит. 6. Нейтрализовать электролит до рН 4-5 разбавленным раствором едкого натра, двууглекислой соды или карбонатом цинка при непрерывном перемешивании до помутнения раствора.

1	2	3
		<p>7. Образовавшийся осадок отфильтровать или дать ему отстояться и декантировать раствор.</p> <p>8. Провести анализ электролита на содержание цинка и откорректировать его.</p> <p>9. Проработать электролит при $i_k=0,5-1$ А/дм² до получения светлых покрытий на гофрированном катоде.</p>
Органические соединения.	Хрупкое, темно-серое покрытие.	<p>1. Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 1,5-2,5.</p> <p>2. Ввести 0,5-1,0 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода</p> <p>3. Проработать электролит при $i_k=5-6$ А/дм². Желатину и клей можно осадить раствором танина 0,1-0,2 г/л вместо проработки током.</p> <p>4. Отфильтровать электролит через активированный уголь марки КАД зерненный (или СКТ, АР-3, АГС-4, АГ-3, АУ).</p>
Азотнокислые соли.	Губчатое покрытие, включающее гидроокись цинка.	<p>Губка устраняется только при сильном подкислении электролита. Однако, при этом снижается выход по току при низких плотностях тока.</p> <p>Нитрат-ионы практически не выводятся, а восстанавливаются до аммиака и гидроксиламина при длительной работе электролита</p>

Универсальная методика очистки отработанного серноокислого электролита цинкования от вредных примесей включает в себя следующие операции:

- 1) Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 1-1,5.
- 2) Проработать электролит при следующих условиях: плотность тока 0,5-1,5 А/дм²; напряжение на ванне не более 2 В; объемное количество электричества 2-10 А·ч/л; катоды стальные гофрированные; аноды цинковые.
- 3) Нагреть электролит до кипения.
- 4) Добавить 30-33 %-ную перекись водорода 1-1,5 мл/л или надсерноокислого натрия или калия 1 г/л.
- 5) Дать электролиту остыть, при образовании осадка - отфильтровать.
- 6) Нейтрализовать электролит до рН 4-4,5 добавлением раствора едкого натра, двууглекислой соды или карбоната цинка при непрерывном перемешивании.
- 7) Отстоять электролит.
- 8) Фильтровать раствор через активированный уголь марки КАД зерненный (или СКТ, АР-3, АГС-4, АГ-3, АУ). При фильтрации сначала отбирать осветленный раствор с его верхней кромки, потом - отстоявшийся осадок.
- 9) Провести анализ электролита и при необходимости его откорректировать.
- 10) Нанести контрольное покрытие на гофрированный катод и при необходимости проработать электролит до получения светлых покрытий (см.п.2).

Таблица 6.4

Очистка отработанного слабоокислого аммиакатного электролита цинкования

Вид загрязнения	Характер неполадки	Способ очистки
1	2	3
Электроположительные металлы: медь > 0,20 г/л свинец > 0,06 г/л сурьма > 0,10 г/л олово > 0,4 г/л	Покрытие темное, черное, пятнистое после бесцветного или голубого пассивирования, шероховатое, питтинг.	1. Проработать электролит при $i_k=0,2-0,3$ А/дм ² , объемном количестве электричества 2-5 А·ч/л, катод - гофрированные стальные листы. Прорабатывать до получения светлых покрытий.

1	2	3
		2. Проанализировать раствор и при необходимости его откорректировать.
Железо > 0,05 г/л	Темно-серое, черное, хрупкое покрытие.	1. Добавить 1-1,5 г/л надсернистого натрия или калия или 1-1,5 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода. 2. Дать электролиту отстояться и отфильтровать его или декантировать. Очистку от железа можно проводить аналогично очистке от электроположительных металлов.
Соединения хрома.	Покрытие отсутствует.	1. Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до pH 1-1,5. 2. Нагреть электролит до кипения. 3. Ввести 1 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода или 0,5-1 г/л надсернистого натрия (калия). 4. Охладить электролит до комнатной температуры. 5. При выпадении осадка отфильтровать электролит. 6. Проработать электролит при $i_k=0,2-0,3$ А/дм ² и объемном количестве электричества 2-4 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до получения светлых покрытий. Для уменьшения времени проработки целесообразно предварительно (после п.5) ввести 1-2 г/л цинковой пыли или цинкового порошка. 7. Откорректировать pH до рабочего значения раствором едкого натра, двууглекислой соды или карбоната цинка при непрерывном перемешивании до помутнения раствора.

1	2	3
		8. Образовавшийся осадок отфильтровать или дать ему отстояться и декантировать раствор. 9. Провести анализ на содержание цинка и откорректировать электролит.
Органические соединения.	Хрупкое, темно-серое покрытие.	1. Ввести 1-1,5 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода. 2. Проработать при $i_k=0,2-0,3$ А/дм ² и объемном количестве электричества 3-4 А·ч/л на катоде с развитой поверхностью. 3. Откорректировать электролит по содержанию органических компонентов.

Универсальная методика очистки отработанного слабокислого аммиачного электролита цинкования от вредных примесей включает в себя следующие операции:

- 1) Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной или соляной кислоты до рН 1-1,5.
- 2) Нагреть электролит до кипения.
- 3) Добавить 1-1,5 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода.
- 4) Охладить электролит до комнатной температуры.
- 5) Нейтрализовать электролит до рН 4-4,5 добавлением раствора гидроксида аммония (аммиачной воды).
- 6) Отстоять и отфильтровать электролит.
- 7) Проработать электролит при следующих условиях: плотность тока 0,2-0,3 А/дм²; объемное количество электричества 2-5 А·ч/л; катоды стальные гофрированные; аноды цинковые. Окончание проработки - получение светлых покрытий. Для уменьшения времени проработки предварительно добавить 1-2 г/л цинковой пыли или порошка.
- 8) Откорректировать рН до рабочих значений.
- 9) Провести анализ электролита и при необходимости его откорректировать.

10) Нанести контрольное покрытие на гофрированный катод и при необходимости проработать электролит до получения светлых покрытий (см.п.7).

Таблица 6.5

Очистка отработанного цинкатного электролита цинкования

Вид загрязнения	Характер неполадки	Способ очистки
1	2	3
Медь > 0,10 г/л свинец > 0,03 г/л	Покрытие темное, коричневое. Покрытие черное, полосчатое.	1. Ввести 1-3 г/л сульфида натрия. 2. Проработать электролит при $i_k = 0,2-0,3$ А/дм ² и объемном количестве электричества 2-4 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до получения светлых покрытий.
Железо > 0,03 г/л олово > 0,05 г/л сурьма > 0,01 г/л	Темно-серое, хрупкое покрытие.	Проработать электролит при $i_k = 0,2-0,3$ А/дм ² и объемном количестве электричества 2-6 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до получения светлых покрытий.
Соединения хрома более 0,1 г/л (в пересчете на металл) более 0,8 г/л (в пересчете на металл)	Покрытие темно-серое. Покрытие отсутствует.	1. Ввести 1-3 г/л хлористого бария. 2. Отфильтровать электролит. 3. Проработать раствор при $i_k = 0,2-0,3$ А/дм ² и объемном количестве электричества 1-3 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до получения светлых покрытий.
Органические соединения.	Покрытие хрупкое.	1. Ввести 3-5 г/л 30-33 %-ной H ₂ O ₂ . 2. Тщательно перемешивать 5-10 минут. 3. Через 2 ч. ввести 1-3 г/л сульфида натрия. 4. Перемешать электролит. 5. Ввести 1 г/л активированного угля. 6. Тщательно перемешать. 7. Через 2 ч. отфильтровать электролит.

Универсальная методика очистки отработанного цинкатного электролита цинкования от вредных примесей включает в себя следующие операции:

- 1) Ввести 3-5 мл/л 30-35 %-ной перекиси водорода и перемешать.
- 2) Через 2 часа ввести 1-3 г/л сульфида натрия и перемешать.
- 3) Ввести 1-3 г/л хлорида бария и перемешать.
- 4) Ввести 1 г/л активированного угля.
- 5) Тщательно перемешать электролит.
- 6) Через 2 часа отфильтровать электролит.
- 7) Проработать электролит при следующих условиях: плотность тока 0,2-0,3 А/дм²; объемное количество электричества 2-6 А·ч/л; катоды стальные гофрированные; аноды цинковые. Окончание проработки - получение светлых покрытий.
- 8) Провести анализ электролита и при необходимости его откорректировать.
- 9) Нанести контрольное покрытие на гофрированный катод и при необходимости проработать электролит до получения светлых покрытий (см.п.7).

6.2.4. Регенерация электролитов кадмирования

Основной причиной потери работоспособности электролитов кадмирования, как и цинкования, является загрязнение вредными примесями, причем, в достаточно малом количестве. Поэтому регенерация заключается в очистке электролитов кадмирования от загрязняющих веществ. В таблице 6.6 представлены типы загрязнений, вид неполадок, вызванных этими загрязнениями, и способы очистки электролитов кадмирования от загрязнений.

В случае, когда по тем или иным причинам затруднительно установить вид загрязнения, можно применять универсальные методики очистки электролитов от всего комплекса примесей.

Очистка отработанного сульфатаммонийного электролита кадмирования

Вид загрязнения	Характер неполадки	Способ очистки
Электроположительные металлы: сурьма > 0,2 г/л железо > 1,0 г/л медь > 0,1 г/л свинец > 0,2 г/л олово > 0,2 г/л никель > 1,0 г/л	Покрытие черное, рыхлое, мажущееся. Покрытие темно-серое, пятнистое, рыхлое. Покрытие темно-серое с коричневым отливом, полосчатое. Покрытие темно-серое, рыхлое. Покрытие темно-серое, хрупкое, питтинг. Покрытие темно-серое.	Проработать электролит при $i_k = 0,2-0,4$ А/дм ² и объемном количестве электричества 3-6 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до получения светлых покрытий.
Органические соединения.	Хрупкое, отслаивающееся, полосчатое покрытие, питтинг.	Ввести 1-3 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода, тщательно перемешать и через 1 ч. отфильтровать.

Универсальная методика очистки отработанного сульфатаммонийного электролита кадмирования от вредных примесей включает в себя следующие операции:

1) Проработать электролит при следующих условиях: плотность тока 0,2-0,4 А/дм²; объемное количество электричества 3-6 А·ч/л; катоды стальные гофрированные; аноды цинковые. Окончание проработки - получение светлых покрытий.

2) При наличии на полученных покрытиях питтинга или полос ввести 1-3 мл/л 30-33 %-ного раствора перекиси водорода, тщательно перемешать и через 0,5-1,0 часа отфильтровать.

6.2.5. Регенерация электролитов меднения

В таблице 6.7 представлены способы очистки серноокислых и пирофосфатных электролитов меднения от загрязнений.

Таблица 6.7

Очистка отработанных серноокислого и пирофосфатного электролитов меднения

Вид загрязнения	Характер неполадки	Способ очистки
Органические загрязнения.	Хрупкое покрытие с блестящими полосами.	1. Ввести 1 г/л активированного угля. 2. Выдержать электролит в течение 2 часов, периодически перемешивая. 3. Отфильтровать электролит.
Соединения хрома.	Тусклое пятнистое покрытие.	Проработать электролит при: $i_k = 0,2-0,3 \text{ А/дм}^2$ $i_a = 0,9-1,0 \text{ А/дм}^2$.
Железо и никель в серноокислом электролите.	Хрупкое покрытие с неравномерным блеском.	1. Ввести в электролит карбонат меди до рН 5,0. 2. В течение 3-6 часов перемешивать очищенным сжатым воздухом. 3. Отфильтровать раствор и откорректировать рН.
Карбонаты и бораты в пирофосфатном электролите.	Цветные пленки на покрытии.	Ввести в электролит 20-40 мл/л гидроокиси аммония (аммиачной воды).

Универсальная методика очистки отработанных серноокислого и пирофосфатного электролитов меднения от вредных примесей включает в себя следующие операции:

- 1) Ввести 1 г/л активированного угля.
- 2) Проработать электролит при следующих условиях: плотность тока на катоде $0,2-0,3 \text{ А/дм}^2$; плотность тока на аноде $0,9-1,0 \text{ А/дм}^2$; постоянное перемешивание очищенным сжатым воздухом. Окончание проработки - получение светлых покрытий.
- 3) Отфильтровать электролит.

4) Если после этих операций из серноокислого электролита осаждаются хрупкие с неравномерным блеском покрытия, то провести следующие операции:

4а) Ввести карбонат меди до рН 5,0.

4б) В течение 3-6 часов перемешивать электролит очищенным сжатым воздухом.

4в) Отфильтровать электролит и откорректировать рН.

5) Если после первых трех операций покрытия, получаемые из пирофосфатного электролита, имеют на своей поверхности цветные пленки, то ввести в электролит 20-40 мл/л гидроокиси аммония.

6.2.6. Регенерация электролитов никелирования

Основными загрязняющими примесями в электролитах никелирования являются небольшие количества посторонних металлов, продукты разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей. Загрязнение электролитов происходит также за счет остающихся на поверхности деталей остатков полировальных эмульсий и паст при механической обработке. Полное удаление этих загрязнений часто бывает затруднено даже при электрохимическом обезжиривании или при использовании ультразвука из-за наличия углубленных и экранированных участков на поверхности деталей. В таблице 6.8 представлены способы очистки электролитов никелирования.

Таблица 6.8

Очистка отработанного серноокислого электролита никелирования

Вид загрязнения	Характер неполадки	Способ очистки
1	2	3
Железо > 0,2 г/л	Покрытие полосчатое, шероховатое с продольными трещинами и питтингом; пониженная рассеивающая способность.	<u>Если рН электролита на нижней границе:</u> 1. Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 3. 2. Проработать электролит при $i_k = 0,2-0,3$ А/дм ² и объемном количестве электричества 5-10 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до

1	2	3
		<p>получения светлых покрытий. <u>Если рН электролита на верхней границе:</u> 1. Подщелочить электролит известковым молоком или мелом, лучше гидроокисью или карбонатом никеля до рН 6,0. 2. Образовавшийся осадок отфильтровать или дать ему отстояться, а электролит декантировать. 3. Довести рН электролита до нормы 50 %-ным раствором серной кислоты.</p>
<p>Кадмий, медь более 0,02 г/л, цинк > 0,01 г/л</p>	<p>Темно-серое, трудно полируемое покрытие с волдырями. Темное, полосчатое и растрескивающееся покрытие.</p>	<p>1. Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 2. 2. Проработать электролит при $i_k = 0,2-0,3$ А/дм² и объемном количестве электричества 5-10 А·ч/л на гофрированных стальных катодах до получения светлых покрытий.</p>
<p>Алюминий > 0,2 г/л</p>	<p>Шелушение покрытия.</p>	<p>1. Подщелочить электролит известковым молоком или мелом, лучше гидроокисью или карбонатом никеля до рН 5,5. 2. Образовавшийся осадок отфильтровать или дать ему отстояться, а электролит декантировать. 3. Довести рН до нормы 50 %-ным раствором серной кислоты.</p>

1	2	3
Хром > 0,05 г/л	Покрытие отшелушивается, местами отсутствует.	1. Нагреть электролит до 65-70 °С. 2. Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 3. 3. Добавить в электролит 1-3 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода и тщательно перемешать. 4. Через 20-30 мин. подщелочить электролит известковым молоком или мелом, лучше гидроокисью или карбонатом никеля до рН 6. 5. Дать электролиту отстояться в течение 1-2 ч. 6. Отфильтровать образовавшийся осадок. Примесь хрома можно также удалить введением в электролит углекислого свинца 5,34 г на 1 г хрома с последующей фильтрацией.
Органические загрязнения.	Покрытие хрупкое с питтингом.	1. Ввести в электролит 5-10 мл/л 30-33 %-ной перекиси водорода. 2. Выдержать 10-12 ч. 3. Нагреть раствор до 60 °С. 4. Выдержать электролит нагретым 1 час. Если содержание органических загрязнений значительно, то: 1. Ввести в электролит 3-12 г/л активированного угля марки КАД зерненный (СКТ, АР-3, АГС-4, АГ-3, АУ). 2. Барботировать сжатым воздухом 2-5 ч. 3. Отфильтровать электролит.

Универсальная методика очистки отработанного сернокислого электролита никелирования от вредных примесей включает в себя следующие операции:

- 1) Подкислить электролит 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 2,5-3.
- 2) Проработать электролит при следующих условиях: плотность тока 0,2-0,3 А/дм²; объемное количество электричества 5-10 А·ч/л; катоды стальные гофрированные; постоянное перемешивание очищенным сжатым воздухом.
- 3) Нагреть электролит до 65-70 °С.
- 4) Определить рН электролита и при необходимости его подкислить 50 %-ным раствором серной кислоты до рН 3.
- 5) Ввести 5-10 мл/л 30-35 %-ной перекиси водорода и перемешать.
- 6) Через 20-30 минут подщелочить электролит до рН 6 добавлением известкового молока или мела, лучше гидроокиси или карбоната никеля.
- 7) Выдержать электролит 5-6 часов.
- 8) Отфильтровать электролит.
- 9) Ввести 3-12 г/л активированного угля марки КАД зерненный (либо СКТ, АР-3, АГС-4, АГ-3 или АУ).
- 10) Барботировать электролит 2-5 часов.
- 11) Отфильтровать электролит.
- 12) Довести рН электролита до рабочих значений и откорректировать по составу.

Для очистки от ионов тяжелых металлов электролита никелирования возможно применение ионообменных смол с избирательными сорбционными свойствами: для сорбции железа (после перевода его в трехвалентное состояние) - катионит КБ-2Пх10, для сорбции меди - анионит АВ-16Г, для сорбции цинка - анионит АВ-27 (АВ-17). Регенерацию смолы проводят 2Н раствором серной кислоты. Сорбция хорошо протекает в хлоридных растворах никеля, но затруднена в сульфатных.

Регенерацию никеля из отработанных растворов химического никелирования можно проводить в потоке со скоростью 0,025-0,1 м/с путем последовательного наложения электроимпульсных разрядов напряжением 0,5-1,2 В, частотой 0,5-2 Гц и энергией 0,5-1,1 Дж/л. При этом инициируется реакция каталитического взаимодействия ионов никеля с остаточным количеством

восстановителя (гипофосфита или боргидрида натрия) в растворе, а никель выпадает в виде дисперсного осадка.

Другим решением извлечения никеля из таких растворов является применение метода жидкостной экстракции. Отработанный раствор химического никелирования может содержать следующие ионы металлов: Ni^{2+} 4,5-4,7 г/л, Fe^{3+} 20-40 мг/л, Al^{3+} 20-40 мг/л, Zn^{2+} 0,8-1 мг/л, Cu^{2+} 0,2-0,5 мг/л; pH раствора 4,5-4,7.

Технологическая схема регенерации включает в себя следующие операции: корректирование pH отработанного раствора раствором едкого натра; отделение от электролита твердых взвесей фильтрацией; экстракционное извлечение никеля из электролита экстрагентом; реэкстракция никеля из экстракта с получением чистого сульфата никеля; нейтрализация экстрагента раствором едкого натра. Корректирование pH электролита проводят раствором едкого натра с концентрацией 200-250 г/л до pH 6-7. Это необходимо для улучшения показателей экстракции никеля - повышения степени извлечения никеля из электролита, снижения соэкстракции примесных металлов.

Перед экстракцией откорректированный по pH электролит фильтруют для отделения механических примесей, вынесенных из гальванических ванн или образовавшихся при нейтрализации электролита. Допустимое содержание твердых частиц в растворе, поступающем на экстракцию, составляет 30 мг/л.

В качестве экстрагента используют 25 %-ный раствор полиалкилфосфонитрильной кислоты (ПАФНК) в разбавителе - тетрахлорэтилене. Применение в качестве экстрагента ПАФНК, обладающей селективными свойствами в отношении ионов никеля, позволяет извлекать никель из отработанного раствора химического никелирования и отделять его от примесных металлов. Тетрахлорэтилен является тяжелым негорючим разбавителем, что обеспечивает пожаробезопасность всего процесса. ПАФНК и тетрахлорэтилен обладают ограниченной растворимостью в водных солевых растворах: 10-15 и 100-120 мг/л соответственно. Остаточное содержание никеля в электролите после экстракции 20 мг/л.

Рафинат направляют на доочистку от неорганических и органических примесей (компонентов исходного электролита, растворенных экстрагента и разбавителя) и ионов металлов. Предварительное удаление растворенных экстрагента и разбавителя

перед сбросом на очистные сооружения может быть осуществлено продувкой рафината воздухом.

Резкстракцию никеля из органической фазы проводят путем обработки её водным раствором серной кислоты концентрацией 70-80 г/л. При резкстракции экстрагент переходит в Н-форму, а никель вытесняется в водную фазу, образуя раствор сульфата никеля. Регулируя соотношение потоков органической и водной фаз, концентрацию никеля в резкстракте поддерживают на уровне концентрации никеля в свежем электролите: 4,5-5,0 г/л. Величина рН резкстракта составляет 1,5-2,0. Содержание других компонентов в резкстракте составляет: Fe^{3+} 1-2 мг/л, Al^{3+} 1-2 мг/л, Zn^{2+} 0,5-1 мг/л, Cu^{2+} 0,2-0,5 мг/л. Очистка резкстракта от органических компонентов может быть осуществлена на активированном угле или продувкой воздухом. При этом содержание ПАФНК и тетрахлорэтилена в резкстракте снижается до 1-2 и 5-7 мг/л соответственно. Никельсодержащий резкстракт после корректировки может использоваться в качестве свежего раствора химического никелирования.

Перед возвращением экстрагента на экстракционное извлечение никеля необходимо стабилизировать величину его рН. Нейтрализацию проводят путем обработки органической фазы водным раствором смеси гидроокиси натрия 40-50 г/л и сульфата натрия 40-50 г/л. В процессе обработки экстрагент из кислой формы переходит в натриевую форму. Нейтрализованный экстрагент используют вновь для извлечения никеля из отработанного электролита. Нейтрализующий раствор гидроксида и сульфата натрия корректируют по гидроокиси натрия и повторно используют для нейтрализации экстрагента.

Процесс жидкостной экстракции позволяет регенерировать никель также из отработанного электролита блестящего никелирования, для чего он разбавляется до концентрации никеля, аналогичной концентрации никеля в растворе химического никелирования, и далее проводят экстракцию по приведенной выше схеме.

6.2.7. Регенерация хромосодержащих растворов и электролитов

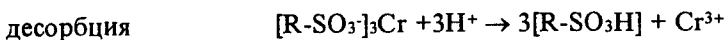
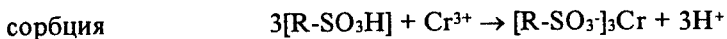
В процессах хромирования электролиты загрязняются примесями металлов вследствие растворения материала деталей, а также ионами Cr^{3+} из-за нарушения соотношения анодной и катодной поверхностей. Повышение содержания примесных металлов существенно снижает удельную электропроводимость раствора электролита, приводит к уменьшению выхода по току, рассеивающей и кроющей способностей электролитов хромирования. Загрязнение электролитов ионами меди, железа, никеля, цинка и других металлов снижает антикоррозионные свойства хромовых покрытий. В случае использования саморегулирующихся электролитов, содержащих фториды или кремнийфториды, растворимость и накопление ионов посторонних металлов возрастает.

Очистку электролитов хромирования от примесных металлов ионообменным методом проводят с помощью сильнокислотных катионообменных смол в Н-форме для связывания металлов и выделения в раствор эквивалентного количества ионов водорода. Однако, этот метод применим только для регенерации разбавленных электролитов с концентрацией CrO_3 до 100 г/л. При более высокой концентрации происходит деструкция смол с одновременным восстановлением Cr(VI) до Cr(III) .

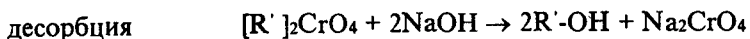
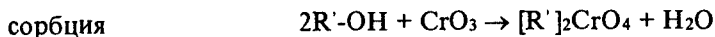
Поэтому рекомендуется проводить регенерацию раствора хромирования совместно с регенерацией хрома (VI) из промывных вод от ванн улавливания или каскадных ванн промывки. В этом случае хромосодержащие растворы пропускают поочередно через катионообменные и анионообменную колонки. В катионитовой колонке из растворов удаляются катионы Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и др. В качестве катионита может быть использована сульфостирольная смола марки КУ-2-8 в Н-форме. Десорбция производится 10 %-ным раствором серной кислоты. В анионитовой колонке адсорбируются анионы хромовой кислоты. В качестве анионита используются иониты марки АВ-17-8, АВ-29, АВ-17-16. Десорбция анионитовых смол осуществляется раствором едкого натра. Образующийся элюат в виде хромата натрия направляется в катионообменную колонку для удаления ионов натрия.

При этом происходят следующие реакции:

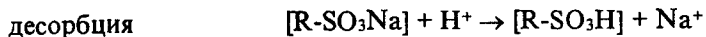
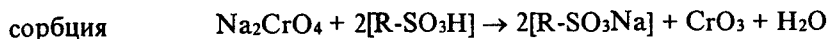
Первая катионитовая колонка:



Анионитовая колонка:



Вторая катионитовая колонка:



Регенерированная хромовая кислота с концентрацией CrO_3 в пределах 50-60 г/л после частичного выпаривания направляется в ванны хромирования для корректировки электролита.

Для регенерации электролитов хромирования с концентрацией CrO_3 150-300 г/л целесообразно применять электрохимические методы регенерации. В большинстве случаев анодными материалами служат свинец, сплавы его с сурьмой, серебром и оловом, графит, титан, сталь, покрытая окисью свинца или марганца. Катоды изготавливаются из меди или нержавеющей стали. Так как реакции окисления и восстановления протекают почти с одинаковой скоростью, то для исключения попадания в катодную зону ионов Cr^{6+} необходимо с помощью диафрагмы отделить катодное пространство от анодного, куда заливается раствор. Наиболее устойчивыми для этих целей являются специально изготавливаемые керамические и фторопластовые диафрагмы, а также из винипора, винипласта, пористого стекла. Диафрагмы должны обладать рядом технических свойств: химической стойкостью в агрессивных средах, низким электросопротивлением, достаточно высокой скоростью движения ионов, обеспечивающих протекание тока, и низкой скоростью перемещения других компонентов раствора, механической стойкостью, длительностью срока службы.

Процесс протекает при температуре 40-60 °С, плотности анодного тока 3-4 А/дм², катодного тока 17-20 А/дм². Катодитом служит раствор серной кислоты или смеси солей сульфатов и бисульфатов.

Использование ионитовых мембран для разделения катодного и анодного пространств проблематично, так как большинство из них в хромсодержащих растворах теряет селективность. Наиболее стойкими в этих условиях являются ионитовые мембраны марок МАЛ-2 и МП-2. При использовании анионитовых мембран отработанные электролиты хромирования помещают в катодную камеру, а в анодную - 3-4 %-ный раствор серной кислоты. Электролиз в этом случае позволяет вернуть в производство 40-50 % хромовой кислоты, остальное количество идет на осаждение гидроокиси хрома. Раствор хромовой кислоты после окончания электролиза в анодной камере практически не содержит примесей Cr^{3+} , Cu^{2+} и других металлов, которые осаждаются в катодной камере преимущественно в виде гидроокисей.

При использовании катионитовых мембран отработанные электролиты хромирования помещают в анодную камеру диафрагменного электролизера, а в катодную заливают 5 %-ный раствор серной кислоты или сульфата натрия, подкисленного серной кислотой. Это позволяет обеспечить практически полное удаление примесей Cr^{3+} и большей части (70-90 %) примесей железа, цинка, меди без снижения концентрации хромовой кислоты. Примеси металлов осаждаются в катодном пространстве в виде осадков гидроокисей или в виде рыхлого, порошкообразного, легко отделяемого осадка, частично осыпавшегося с поверхности катодов. Схема процесса электролиза показана на рис.6.2. Процесс ведут при катодной плотности тока 2,7-10 А/дм² и объемной плотности тока 2,2-8 А/л. Расход электроэнергии на обработку 1 л электролита хромирования составляет 0,4-1,7 кВт·ч.

Мембраны перед монтажом предварительно вымачиваются в 5 %-ном растворе серной кислоты под прессом и после набухания подлежат сборке. Для обеспечения механической прочности мембран их помещают между сепараторными сетками из винипласта, а температуру анолита и католита поддерживают в пределах 40-50 °С путем искусственного охлаждения.

В процессах без дополнительного охлаждения за 20 ч электролиза при 2,7 А/дм² концентрация Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} в анолите снижается соответственно с 5,8; 11,3 и 3,8 до 0; 2,5 и 1,2 г/л, а за 16 ч при плотности тока 3,3 А/дм² - до 0; 1,9 и 0,6 г/л. Расход электроэнергии составляет соответственно 600 и 640 кВт·ч/м³. В условиях охлаждения электролитов эффективность удаления

примесей Cr^{3+} составляет 20-45%, Cu^{2+} - 32-94%, а расход электроэнергии - 612-1400 кВт·ч.

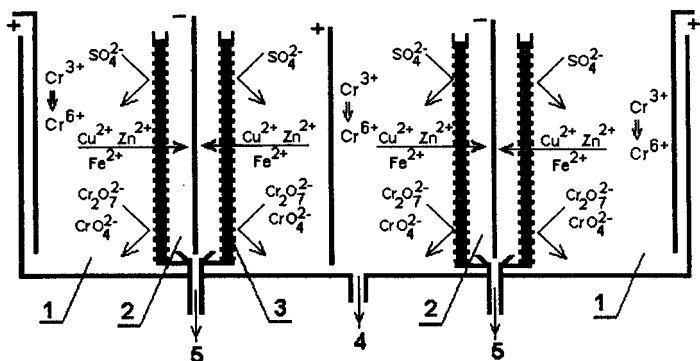
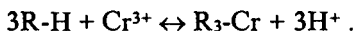
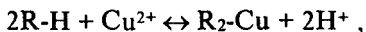
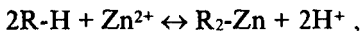


Рис. 6.2. Схема процесса электродиализа: 1-анодное пространство, 2-катодное пространство, 3-катионитовые мембраны с сепараторными сетками, 4-выпуск очищенного раствора хромирования, 5-выпуск раствора сульфатов примесных металлов и металлического порошка.

Отработанные растворы хроматирования и травления меди весьма часто подлежат сливу из-за быстрого выхода из строя, хотя такие растворы еще содержат достаточно большое количество хромовой кислоты и других компонентов, необходимых для обработки поверхности.

Регенерацию отработанных растворов хроматирования и травления меди можно проводить путем фильтрации их через слой сильнокислотного катионита типа КУ-23 или амфотерного ионита АНКБ, где протекают следующие ионообменные реакции:



Преимущественное высвобождение ионов водорода в процессе регенерации позволяет поддерживать кислотность раствора на оптимальном уровне, составляющем 1,2-1,4. Лишь после 7-8 регенерационных циклов возникает необходимость корректировки раствора по кислотности.

Использование электрохимических методов регенерации в данном случае аналогично электрохимической регенерации электролитов хромирования.

РАЗДЕЛ 7. РЕКУПЕРАЦИЯ (УТИЛИЗАЦИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ) ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

7.1. Рекуперация (утилизация в гальваническом производстве) отработанных технологических растворов, содержащих шестивалентный хром

Хромсодержащие растворы достаточно широко используются в гальванопроизводстве. Их работоспособность связана с концентрацией соединений шестивалентного и трехвалентного хрома, накоплением ионов посторонних металлов, а также с жестким соблюдением соотношений концентраций основных компонентов. Так, например, при хромировании, помимо постоянной компенсации расхода хромового ангидрида, необходимо поддержание соотношения концентраций хромового ангидрида и серной кислоты, а также соотношения площадей анодной и катодной поверхностей, нарушение которого приводит к чрезмерному накоплению в электролите ионов трехвалентного хрома. Кроме того накопление в электролите примесей ионов меди, железа, никеля, цинка и других снижает удельную электропроводность раствора, приводит к ухудшению качества покрытия, уменьшению выхода по току и рассеивающей способности, а также снижает антикоррозионные свойства хромовых покрытий.

Для химических операций в хромсодержащих растворах (таких как пассивирование и травление), помимо всего прочего, характерно ускоренное накопление посторонних ионов металлов, что обуславливает малый срок службы растворов и частую их смену.

Регенерация хромсодержащих растворов заключается в окислении трехвалентного хрома до шестивалентного, удалении примесей посторонних ионов и корректировке по содержанию основных компонентов. Высокая агрессивность растворов на основе шестивалентного хрома создает дополнительные трудности при применении таких регенерационных способов, как ионный обмен, электродиализ и реагентный метод. Эта же причина усложняет обезвреживание концентрированных хромсодержащих растворов.

Поэтому, особый интерес представляют способы рекуперации хромсодержащих растворов, то есть их вторичное использование в гальваническом производстве, но на других операциях, и с минимальной обработкой.

В табл. 7.1 представлены широко применяющиеся в гальванопроизводстве составы растворов, содержащих шестивалентный хром.

Таблица 7.1

Составы растворов (г/л), содержащих шестивалентный хром

№ п - р а	CrO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HNO ₃	H ₃ BO ₃	SrSO ₄	K ₂ SiF ₆	Хром-оксан	NaCl	(NH ₄) ₂ SO ₄
1	125-250	1,2-2,5	-	-	-	-	-	0,15-0,2	-	-
2	220-250	-	-	-	-	5,5-6,5	18-20	-	-	-
3	50-55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	30-35	-	-	-	1-2	-	-	-	-	-
5	30-80	250 - 550	500 - 1100	-	-	-	-	-	-	-
6	100-150	-	1000 - 1200	-	-	-	-	-	-	-
7	80-110	3-4	-	10-30	-	-	-	-	-	-
8	145-155	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	150-250	-	80-100	-	-	-	-	-	-	-
10	10-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	80-100	5-10	-	-	-	-	-	-	2-5	-
12	70-120	5-30	-	-	-	-	-	-	-	-
13	250-300	-	-	-	-	-	-	-	-	100-200
14	100-150	-	-	-	-	-	-	-	-	1-2
15	200-250	2-2,5	-	-	-	-	-	-	-	-
16	100-150	1,5-4	-	-	-	-	-	-	-	-
17	100-300	2-4	-	-	-	-	-	-	-	-
18	75-85	-	190-210	-	-	-	-	-	-	-
19	100-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	200-250	-	-	-	-	-	-	-	-	-

№ п - р а	CrO ₃	H ₃ PO ₄	HF	NaF	KF· HF	Na ₂ SiF ₆	Ликонда -52	K ₃ [Fe(CN) ₆]
21	110-125	-	28-39	-	-	-	250-300	-
22	5-10	40-60	-	3-5	-	-	-	-
23	4-8	-	-	-	1,5-2	-	-	0,5-1,0
24	3-4	-	-	-	-	3-4	-	-

№ п - р а	CrO ₃	HNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ CO ₃	NaOH	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	MgSO ₄
25	-	-	10-20	40-60	2-3	-	-	-
26	150-250	-	-	-	-	-	-	-
27	-	65-85	40-55	-	-	0,75-1,25	40-50	-
28	-	-	70-100	-	-	-	40-50	40-50
29	-	-	50-80	-	-	-	-	-

Раствор № 1 - хромирование в универсальном электролите, № 2 - хромирование в саморегулирующемся электролите, № 3 - анодное окисление алюминия и его сплавов в хромовой кислоте, № 4 - эматалирование алюминия и его сплавов, № 5 - электрохимическое полирование сталей, № 6 - электрохимическое полирование меди и её сплавов, № 7 - хроматирование цинкового и кадмиевого покрытий, № 8 - пассивирование коррозионно-стойких сталей, № 9 - пассивирование низко-, среднелегированных и углеродистых сталей, № 10 - пассивирование алюминия и его сплавов, № 11 - пассивирование меди и её сплавов, № 12 - снятие травильного шлама, № 13 - удаление медного покрытия со стали (химически), № 14 - удаление медного покрытия с титана и его сплавов (электрохимически), № 15 - удаление никелевого покрытия со стали (электрохимически), № 16 - удаление кадмиевого покрытия (химически), № 17 - удаление покрытия сплавом медь-цинк

(химически), № 18 - удаление анодно-окисного, эматалевого, химического окисного покрытий с алюминия (химически), № 19 - удаление окисно-фосфатного покрытия с магния, алюминия и его сплавов (химически), № 20 - удаление фосфатного покрытия со стали (химически), № 21 - пассивирование цинковых сплавов, № 22 - химическое оксидирование окисно-фосфатное алюминия и его сплавов (зеленое, серо-голубое), № 23 - химическое оксидирование окисно-фторидное (электропроводное) алюминия и его сплавов (желтое, коричневое), № 24. - химическое оксидирование алюминия и его сплавов (бесцветное), № 25 - химическое оксидирование окисное алюминия и его сплавов, № 26 - химическое оксидирование магниевых сплавов (операция выщелачивания), № 27 - химическое оксидирование магниевых сплавов: литых полуфабрикатов и готовых деталей, не имеющих размеров 6-8 квалитетов, № 28 - химическое оксидирование литейных и деформируемых магниевых сплавов, в том числе имеющих размеры 6-8 квалитетов, № 29 - наполнение окисно-фосфатного покрытия.

Ниже представлены схемы рекуперации отработанных электролитов хромирования (рис.7.1), анодирования и эматалирования алюминия (рис.7.2), отработанных растворов хроматирования цинковых и кадмиевых покрытий (рис.7.3), а также растворов удаления недоброкачественных медных, никелевых, кадмиевых, анодно-окисных и фосфатного покрытий, травления меди и ее сплавов, снятия травильного шлама и пассивации покрытий (рис.7.3). Все они содержат порядка 50-150 г/л хромового ангидрида и кислотный агент, их рекуперации ограничена в основном наличием загрязнений.

Отработанный электролит хромирования загрязнен железом > 10 г/л, медью > 5 г/л и хромом (III) > 10 г/л. Такой электролит без всякой обработки можно использовать для приготовления растворов, указанных в квадрате I (рис.7.1). Отработанный электролит хромирования можно также использовать для приготовления растворов, указанных в квадратах II и III. В первом случае необходимо предварительно электрохимически окислить хром (III), а во втором, помимо окисления хрома (III), необходимо удалить из электролита хромирования сульфат-ионы.

Окисление Cr^{3+} в Cr^{6+} проводят методом прямого электролиза при соотношении площади анодов к площади катодов от 3:1 до 5:1, анодной плотности тока 1,0-4,0 А/дм², катодной плотности тока - 8-

10 А/дм²; материал анодов - свинец или сплав свинца с сурьмой или с оловом. Продолжительность электролиза определяется из расчета 4 А·ч на 1 г Cr₂O₃.

Технологическая схема удаления SO₄²⁻ заключается в следующих операциях: в горячий раствор (50-60 °С) равномерно по всему зеркалу электролита засыпают порошок углекислого бария (комки предварительно растирают) из расчета 2,2 г на каждый грамм подлежащий удалению серной кислоты, тщательно перемешивают в течение получаса и оставляют на 4-8 часов. После этого раствор декантируют, а осадок направляют на обезвреживание.



Рис. 7.1. Схема возможных путей вторичного использования (рекуперации) отработанного электролита хромирования

Отработанные электролиты анодирования алюминия в хромовой кислоте загрязнены сульфатами > 0,5 г/л, хлоридами > 0,2 г/л, алюминием > 10 г/л, железом и медью > 2 г/л, а электролиты эматализации – сульфатами > 0,2 г/л, хлоридами > 0,6 г/л, нитратами > 0,2 г/л, алюминием > 10 г/л, хромом (III) > 6 г/л, железом > 5 г/л. Предлагается использовать эти электролиты с указанными загрязнениями без предварительной обработки для приготовления растворов, указанных в квадрате I (рис.7.2), а после предварительного электролитического окисления хрома (III) – для приготовления растворов, приведенных в квадрате II. Процесс окисления хрома (III) проводят также, как и в случае электролита хромирования.

Отработанные растворы хромирования цинковых и кадмиевых покрытий, загрязненные цинком > 15 г/л, кадмием > 15 г/л и хромом (III) > 7 г/л, а также растворы удаления недоброкачественных покрытий, травления меди и ее сплавов, снятия травильного шлама и пассивации покрытий, загрязненные медью и другими металлами > 60 г/л, хромом (III) > 10 г/л, могут быть использованы для приготовления перечисленных на рис.7.3 растворов. Предварительно отработанные растворы подвергают электролитической проработке в диафрагменном электролизере при соотношении площади анодов к площади катодов от 1:1 до 3:1, анодной плотности тока 1,0-4,0 А/дм². Материал анодов - свинец или сплав свинца с сурьмой или с оловом, материал катодов - нержавеющая сталь, продолжительность электролиза определяется из расчета 4 А·ч на 1 г Cr₂O₃. Анодное и катодное пространства разделены керамической или фторопластовой диафрагмой. В анодное пространство заливают обрабатываемый раствор, где происходит окисление хрома (III), а в катодное пространство – 5-10 %-ный раствор серной кислоты. В катодном пространстве происходит осаждение примесных ионов тяжелых металлов (ИТМ).

Отработанные электролиты анодирования и эматалирования алюминия

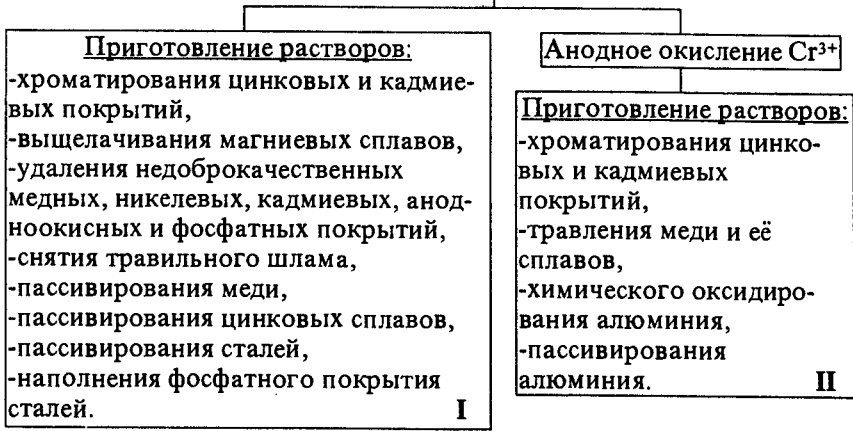


Рис.7.2. Схема возможных путей вторичного использования (рекуперации) отработанного электролита анодирования алюминия в хромовой кислоте и эматалирования

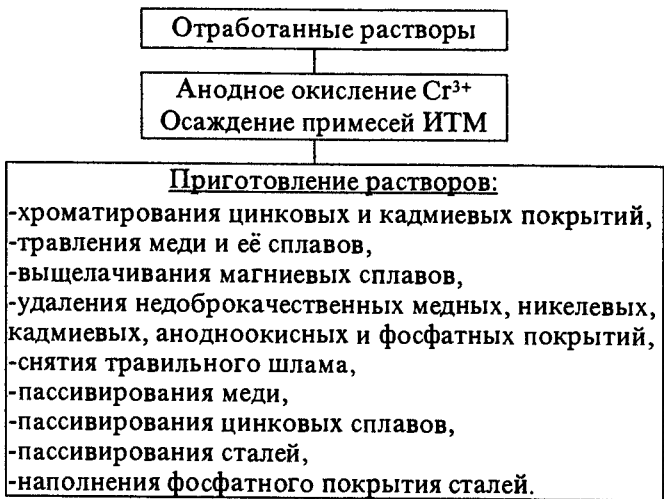


Рис.7.3. Схема возможных путей вторичного использования (рекуперации) отработанных растворов хроматирования цинковых и кадмиевых покрытий, удаления недоброкачественных покрытий, травления меди и ее сплавов, снятия травильного шлама и пассивации покрытий

7.2. Рекуперация (утилизация в гальваническом производстве) отработанных технологических растворов, содержащих щелочь

В практике гальванопроизводства отработанные щелочные растворы часто сбрасываются, так как они являются дешевыми отходами. Однако, такие сбросы нарушают работу очистных сооружений: содержащиеся в обезжиривающих растворах эмульгированные, неэмульгированные и омыленные жиры и масла отравляют ионообменные смолы и мембраны, пассивируют электроды при электрохимических способах очистки, а также нарушают кислотно-щелочной баланс стоков, что при использовании реагентных методов очистки приводит к растворению гидроксидов и карбонатов тяжелых металлов и сбросу их в канализацию.

В то же время регенерация таких растворов часто экономически невыгодна. Утилизация их при нейтрализации концентрированных сильноокислых растворов возможна, но не всегда из-за возможности применения для этих целей более дешевых реагентов и отсутствия четкой периодичности сброса отработанных растворов. Поэтому особый интерес представляют способы рекуперации в гальваническом производстве щелочных растворов, составы которых представлены в табл. 7.2.

Раствор № 1 - обезжиривание химическое и электрохимическое, № 2 - травление алюминия, № 3 - химическое оксидирование сталей, № 4 - химическое оксидирование меди и её сплавов, № 5 - электрохимическое оксидирование меди и её сплавов, № 6 - удаление хрома со стали (электрохимически), № 7 - удаление цинка со стали (электрохимически), № 8 - удаление олова со стали (электрохимически), № 9 - удаление свинца со стали, меди, титана, алюминия и его сплавов (электрохимически), № 10 - удаление покрытия олово-свинец (ПОС) со стали, меди, алюминия и его сплавов (электрохимически), № 11 - удаление хроматной пленки с цинкового покрытия (электрохимически), № 12 - удаление анодно-окисного, эматалевого, хим.окисного покрытий с алюминия (химически), № 13 - удаление анодно-окисного, эматалевого, хим.окисного покрытий с магния (химически), № 14 - удаление фосфатного покрытия со стали (химически), № 15 - удаление окисной пленки с магниевого листа (химически), № 16 - удаление

окисной пленки с магниевого литья (химически), № 17 - рыхление окалины на титане, № 18 - рыхление окалины на молибдене.

Таблица 7.2

Составы растворов, содержащих щелочь и применяющихся в гальванопроизводстве

№ п - р а	NaOH	NaNO ₃	NaNO ₂	Na ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₃	Син-танол ДС-10	Сульфанол НП-3	K ₂ S ₂ O ₈	KMnO ₄
1	15-35	-	-	15-35	15-35	3-5	-	-	-
2	50-100	-	-	-	-	-	0,4-0,8	-	-
3	500-700	50-100	150-250	-	-	-	-	-	-
4	40-100	-	-	-	-	-	-	13-17	-
5	80-120	-	-	-	-	-	-	-	-
6	50-100	-	-	-	-	-	-	-	-
7	100-120	-	-	-	-	-	-	-	-
8	30-200	-	-	-	-	-	-	-	-
9	90-110	-	-	-	-	-	-	-	-
10	60-80	-	-	-	-	-	-	-	-
11	30-60	-	-	-	-	-	-	-	-
12	40-60	-	-	-	-	-	-	-	-
13	300-500	-	-	-	-	-	-	-	-
14	150-200	-	-	-	-	-	-	-	-
15	200-500	-	-	-	-	-	-	-	-
16	600-700	75-100	75-100	-	-	-	-	-	-
17	400-600	100-200	-	-	-	-	-	-	-
18	100-120	-	-	-	-	-	-	-	50-60

Ниже приведены схемы рекуперации отработанных растворов химического оксидирования стали (рис.7.4) и растворов удаления с магния оксидных пленок естественного, химического и анодного происхождения (рис.7.5).

Отработанный раствор химического оксидирования стали

Приготовление растворов:
-химического и электрохимического обезжиривания,
-химического и электрохимического оксидирования меди,
-удаления недоброкачественных хромового, цинкового, оловянного, свинцового и фосфатного покрытий со стали и оксидных покрытий с алюминия и магния,
-рыхления окалины на титане и молибдене.

I

Разбавление и электрофлотационная очистка

Приготовление растворов:
-химического и электрохимического обезжиривания,
-травления алюминия,
-удаления недоброкачественных покрытий на алюминии (свинцового, ПОС, оксидного, эматалевого),
-удаления оксидной пленки,
-удаления недоброкачественных оксидных покрытий на магнии.

II

Рис.7.4. Схема возможных путей вторичного использования (рекуперации) отработанного раствора химического оксидирования стали.

Отработанный раствор химического оксидирования стали загрязнен большим количеством железа. Такой раствор без предварительной обработки может быть использован для приготовления перечисленных в квадрате I (рис.7.4) растворов. При приготовлении растворов, перечисленных в квадрате II, железо целесообразно удалить. Железо удаляют электрофлотационным методом: в электролитической ванне со стальными электродами проводят электролиз разбавленного в 2-5 раз раствора оксидирования при плотности тока 2-10 А/дм². Вследствие сильного газовыделения происходит флотация гидроксида железа (III) – образуется пена желто-коричневого или коричневого цвета, которую убирают с поверхности раствора сетчатым совком. Окончание процесса определяют по образованию белой пены. Electrodes применяют такие же, как и при электрохимическом

обезжиривании – стальные, лучше никелированные, которые более стойки при электролизе в сильнощелочной среде. Расстояние между анодными и катодными рядами 5-10 см.

Отработанные растворы удаления оксидных пленок различного происхождения с магния, загрязненные гидроксидом магния, можно вторично использовать без какой либо обработки для приготовления новых растворов по схеме на рис.7.5. При этом образующийся осадок гидроксида магния отфильтровывают.

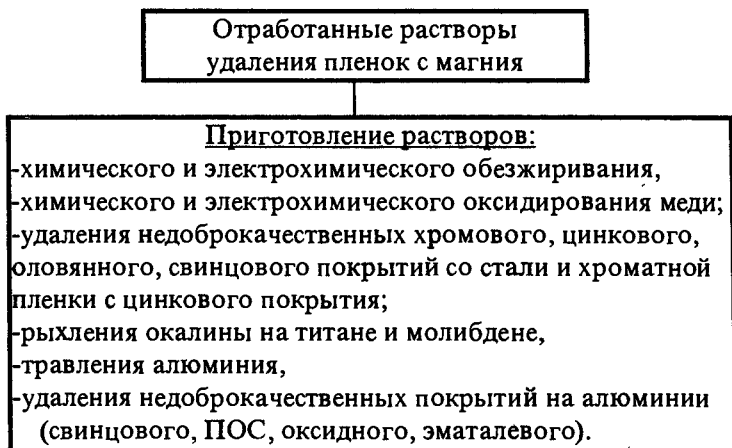


Рис. 7.5. Схема возможных путей вторичного использования (рекуперации) отработанных растворов удаления с магния оксидных пленок естественного, химического и анодного происхождения.

Еще одним из наиболее распространенных щелочесодержащих растворов является раствор химического травления алюминия и его сплавов, схема возможной рекуперации которого представлена на рис.7.6.



Рис.7.6. Схема возможного пути вторичного использования (рекуперации) отработанного раствора химического травления алюминия и его сплавов.

Рекуперация отработанного раствора травления алюминия может не иметь практического значения для гальванических цехов, где применяется технология травления алюминия в саморегулируемых растворах.

РАЗДЕЛ 8. УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

Гальванический шлам образуется при переработке жидких отходов: сточных и промывных вод, отработанных технологических растворов и электролитов, а также концентратов, образующихся при использовании некоторых методов очистки, таких как ионообменных, электродиализный, обратноосмотический и ультрафильтрационный, сорбционный и экстракционный, метод выпаривания, а также диафрагменный электролиз.

Из всех рассмотренных в разделах 4 и 6 методов очистки только реагентный, электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный, электрофлотационный методы и метод прямого электролиза приводят к образованию твердых шламов.

Шлам, образующийся в результате реагентной очистки, представляет собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, изредка сульфидов тяжелых цветных металлов, соединения кальция и магния, а также железистые соединения. Состав шлама непостоянен и зависит от применяемых в гальваническом цехе растворов и используемых на очистных сооружениях химикатов. Диапазон содержания всех элементов достигает нескольких порядков. Например, для меди, цинка, хрома, железа их содержание в шламе колеблется в интервале 0,1-10%, для свинца и олова - 0,1-1%, для кадмия и никеля - 0,01-1%. До середины 80-х годов текущего столетия выделенные из сточных вод осадки гидроксидов и карбонатов тяжелых металлов сбрасывались промышленными предприятиями на городские свалки. Однако с течением времени выяснилось, что дождевыми и талыми водами (в которых в последние десятилетия повсеместно отмечается снижение величины рН до 4-5) со свалок в поверхностные и подземные водные объекты быстро и с достаточной полнотой выносятся ионы тяжелых металлов вследствие легкого растворения гидроксидов в кислых средах. Таким образом, большие трудовые, материальные и энергетические затраты многочисленных предприятий на очистку сточных вод гальванических цехов от ионов тяжелых металлов с экологической точки зрения оказались фактически напрасными.

Санитарными правилами, изданными Министерством здравоохранения СССР в 1985 г., гидроксидные осадки сточных вод гальванических производств разрешается подвергать

долговременному складированию ("захоронению") лишь на специальных полигонах, исключаящих вынос ионов тяжелых металлов в окружающую среду. Однако для строительства таких полигонов требуются значительные капиталовложения и земельные площади. Кроме того, любые искусственные сооружения для захоронения экологически опасных промышленных отходов имеют граничный объем, по заполнении которого необходимо строить другие такие же сооружения со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Приемлемых способов извлечения отдельных тяжелых цветных металлов из смесей их гидроксидов, образующихся в процессах реагентной очистки сточных вод гальванопроизводств, пока еще не найдено. Разработанные до сих пор технологии извлечения тяжелых металлов основываются на кислотном или аммиачном вскрытии шлама с последующим концентрированием и выделением металлов. Предложено несколько схем извлечения металлов: схема I - вскрытие шлама серной кислотой, фильтрация на пористом фильтре от нерастворимого осадка, фильтрация от органических добавок, жидкостная экстракция из полученного раствора железа с последующей его рекстракцией и осаждением соли железа или его гидроокиси, электролиз оставшегося раствора с нерастворимыми анодами и с выделением на катоде металлов; схема II - вскрытие шлама 25 %-ным раствором аммиака, фильтрация от нерастворимого осадка (Fe, Al, Ca, Mg, Si), электролиз с выделением металлической меди, жидкостная экстракция никеля и цинка, отдельная рекстракция никеля и цинка с последующим электролитическим выделением их в металлическом виде; схема III - обработка шлама соляной кислотой, фильтрация от нерастворимого осадка, жидкостная экстракция железа с помощью метилизобутилкетона, фильтрация оставшегося раствора через анионообменную смолу, из которой сорбированные комплексы тяжелых металлов вымываются путем ступенчатого снижения концентрации соляной кислоты.

Недостатками большинства методов извлечения тяжелых цветных металлов из шламов являются высокие капитальные и энергетические затраты, техническая сложность осуществления процессов, большой расход реагентов, а также трудоемкость многочисленных операций.

Состав шлама, образующегося в результате гальванокоагуляционной очистки, колеблется в следующих пределах (%): железо 30-60; медь 0,25-2,2; цинк 0 - 0,115 4 никель 0,009-0,3; хром 0,43-1,75; влажность 2,5-6,5. Основная масса шлама имеет размер частиц 0,01-0,05 мкм. Рентгенографический фазовый анализ показал, что основу гальванокоагуляционного шлама составляет магнетит Fe_3O_4 и лепидокрокит $\gamma-FeOOH$. В осадке также определяются ферриты цветных металлов, имеющие структуру магнетита; пирротин $Fe_{1-x}S$; кремнезем SiO_2 ; в небольших количествах Cu_2O , а также рентгеноаморфное вещество, образующееся за счет механического разрушения кокса в процессах гальванокоагуляции.

С учетом огромного количества образующихся шламов (только на предприятиях г. Москвы и Московской области ежегодно в результате главным образом реагентной очистки стоков образуется более 100 тыс. тонн гальванических шламов) реально такую массу отходов может потребить только промышленность строительных материалов.

Наибольший опыт промышленного освоения имеется в области утилизации гальваношламов в качестве сырья при производстве керамзита, черепицы, керамической плитки. Шламы в процессе подготовки к использованию подвергаются термообработке и в качестве отдельного компонента добавляются в глиномассу в количестве 3-5%. После формования изделия и последующего обжига добавка шламов, равномерно распределенная по объему, переходит в связанное состояние, что препятствует её выделению (вымыванию и выветриванию). При этом улучшается механическая прочность и морозоустойчивость керамической продукции на 15-20%, водопоглощение снижается на 2%. Возможность реализации этого направления подкрепляется положительным опытом, имеющимся в Литве на Палемонасском керамическом заводе и на Украине на Ирпенском комбинате стройматериалов "Прогресс". Разрешение на использование отработанного гальванического шлама в качестве добавки к стройматериалу было дано Центральным институтом гигиены им. Марзеева (г.Киев).

Другим способом утилизации гальваношламов в строительстве является использование минерального наполнителя, активированного гальваношламом, для изготовления асфальтобетонных смесей. Московским городским центром

Госсанэпиднадзора согласованы технические условия и технологический регламент на производство наполнителя и выдан гигиенический сертификат для его производства, поставки, реализации и использования. Для активации минерального наполнителя (известняки, доломиты и другие карбонатные породы) применяют гальваношламы с содержанием алюминия, кадмия, хрома, меди, железа, марганца, магния, никеля, свинца, титана, цинка, бериллия в определенных процентных соотношениях. Содержание гальваношлама в асфальтобетоне не должно превышать 1,6%. Санитарно-токсикологические исследования проведены НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана. Асфальтобетонные смеси, изготовленные с добавками гальванических шламов, рекомендуются для использования при устройстве покрытий дорог, за исключением площадок на территории детских, лечебных и спортивных учреждений.

Однако все эти способы утилизации гальваношламов путем совместного отверждения с цементом, глиной и другими вяжущими материалами экологически не безопасны: различные исследования показали возможность выщелачивания тяжелых металлов и из бетона, и из асфальта и даже из керамики. Так, скорость выщелачивания хрома из керамики в дистиллированной воде при экспозиции 100 часов составила 0,042 мг/м²·ч, а из бетона - 0,0043 мг/м²·ч. В то же время выщелачивание цинка из керамики пренебрежительно мало. В более агрессивной (чем дистиллированная вода) среде выщелачивание происходит интенсивнее. Так, из бетона, предварительно выдержанном в течение 3 лет в воздухе с абсолютной влажностью и затем в течение 20-40 дней в морской воде, наблюдалась интенсивная миграция ионов кадмия. Поэтому, такие строительные материалы могут иметь ограниченное применение.

Наиболее надежным и экологически безопасным способом "захоронения" гальваношламов является его утилизация при производстве стеклоизделий и глазурей.

Технология по использованию гальванических шламов при производстве стеклоизделий (коврово-мозаичной плитки, стеклоблоков, сортового стекла, светотехнического стекла) получила в настоящее время промышленное применение. Приготавливают шихту на основе кварцевого песка, соды, поташа, каолина, мела, криолина, натриевой селитры, глинозема и

высушенного осадка сточных вод (шлама). Стекло варят в стекловаренной печи прямого нагрева при 1410-1460 °С в слабовосстановительной или окислительной среде. Выработку стекла при 1160-1240 °С осуществляют различными способами: прессованием, литьем, выдуванием. Стеклоплавильная масса содержит следующие компоненты (мас.%): SiO₂ 58-69; Al₂O₃ 0,8-7,8; Fe₂O₃ 0,2-2,13; CaO 1-9,3; MgO 0,2-6,8; Na₂O 8,5-16; Cr₂O₃ 0,5-8,0; TiO₂ 0,01-0,4; SO₃ 0,1-3; K₂O 0,1-2,25, кроме того один из компонентов группы окислов FeO, ZnO, NiO, CuO в количестве 0,01-3,3 мас.% и F 0,2-6 мас.%. Полученное стекло имеет прочность на изгиб 390-450·10⁻⁴ кг/м², плотность 2630-2700 кг/м³, термостойкость 85-120 °С и высокую химическую стойкость.

Высокой надежностью захоронения гальванических шламов обладает также способ получения цветных глазурей для покрытия облицовочных плиток.

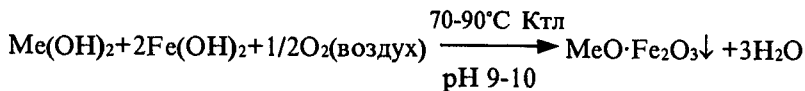
При производстве фриттованных глазурей шламы, предварительно высушенные до относительной влажности не более 1 %, вводят в состав шихты при варке фритта в количестве 20-50%. Фритты варят в газовой печи открытого пламени при 1350-1400 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа, после чего гранулируют в воде. При содержании шлама до 40% фритты варят в фарфоровых тиглях, при содержании гальваношламов свыше 40% используют шамотные или муллитокорундовые тигли. Помол фритта осуществляют при введении (свыше 100%) 4% огнеупорной глины ВГО-2, 0,02-0,03% триполифосфата натрия и 0,1-0,3% карбоксиметилцеллюлозы. Глазурь наносят на предварительно обожженные при 1120-1140 °С облицовочные плитки. Вторичный обжиг покрытия проводят на конвейерных линиях скоростного обжига при 870-950 °С в течение 40-45 минут. Покрытия имеют широкую цветовую гамму - от бежевого до черного цветов, включая все оттенки коричневого, а также вишнево-красного и красно-коричневого. Глазури, содержащие 30-40% шлама, имеют сильный блеск и растекаемость с эффектом металлизации. Увеличение содержания шламов до 40-50% приводит к образованию матового покрытия, зачастую с шероховатой поверхностью. Глазури имеют термостойкость 220-260 °С и высокую химическую стойкость.

При изготовлении нефриттованных глазурей не производится предварительная варка смеси компонентов. Приготовление шликера

осуществляется путем совместного помола смеси, состоящей из (мас. %): датолитового концентрата 40,2-46,7; кварцевого песка 7,4-8,6; пермита 17,2-20; мела 4,1-4,7; каолина 5,7-6,7; стеклобоя 7,4-8,6; оксида цинка 1,6-1,9; гальванического шлама 2,8-16,4 с добавлением корректирующей добавки в количестве 0,15-0,2% и триполифосфата натрия - 0,015-0,025%. Мокрый помол производится в шаровой мельнице Тонина до остатка на сите № 0056К не более 0,1-0,2%. После этого глазурь наносят на плитки методом полива или напылением. Нанесение, сушка и обжиг глазури проводятся на поточно-конвейерных линиях со скоростным режимом обжига при температуре 960-1080 °С. Получается равномерное полуматовое покрытие салативо-зеленых тонов следующего состава (мас. %): SiO₂ 49,06-52,84; Al₂O₃ 6,45-6,74; CaO 23,42-24,95; MgO 0,77-0,99; Na₂O 2,4-2,47; K₂O 0,56-0,63; Fe₂O₃ 2,04-3,36; B₂O₃ 7,5-8,33; TiO₂ 0,15-0,17; Zn 2,12-2,14; FeO 0,02-0,06; SO₃ 0,15-0,37; CuO 0,36-1,31; NiO 0,02-0,09; Cr₂O₃ 0,06-0,2.

Результаты комплексных исследований свидетельствуют о прочной связанности тяжелых металлов: при изготовлении глазури при температуре более 950 °С тяжелые металлы находятся в форме силикатов, а часть их растворяется в стеклообразных сплавах, что обеспечивает надежное их захоронение. Технологии введения шламов в состав глазури испытан на Буньковском, Дедовском заводах по производству строительных материалов и заводе "Красный строитель".

В силу слабого распространения и единичных случаев промышленного освоения в настоящее время все существующие способы утилизации не могут переработать весь объем гальванических шламов. Поэтому особый интерес представляет способ химической стабилизации гальваношламов, сущность которого состоит в превращении смеси гидроксидов тяжелых металлов в смесь ферритов тех же металлов по уравнению:



где Ктл - катализатор процесса ферритизации гидроксидов в суспензиях.

Этот способ предназначен для стабилизации гальваношламов, образующихся в результате реагентной очистки.

Методы гальванокоагуляции, электрокоагуляции и ферритизации по методу НПФ "Литстанкопроекта" (обработка стоков электрогенерированным коагулянтом - суспензией оксигидратов железа II и III, получающейся при электролитическом растворении железа), уже включают в себя аналогичные процессы. Ферриты тяжелых цветных металлов (никеля, меди, цинка и др.) в отличие от гидроксидов тех же металлов при обычной температуре практически не растворимы не только в воде, но и в разбавленных водных растворах сильных минеральных кислот и едких щелочей, что обусловлено особым строением их кристаллической решетки (типа шпинели).

Исходя из химической инертности ферритов, их целесообразно подвергать долговременному складированию впредь до изыскания эффективных путей их переработки в соответствующие металлы. Подходящим местом для долговременного складирования ферритовых осадков представляются выработанные карьеры по добыче известняка, доломита, глины, полиметаллических руд и ряда других полезных ископаемых. По заполнении таких карьеров ферритами их следует засыпать слоем привозной земли и засеять травой.

В результате электрофлотационной очистки сточных вод образуется пенопродукт – флотошлам. Флотошлам, образующийся на первой степени электрофлотационной очистки (безреагентный электрохимический модуль), представляет собой индивидуальные гидроксиды тяжелых цветных металлов или их смесь, а также в определенных условиях возможно образование сложных соединений типа гидроксихлоридов, гидроксисульфатов тяжелых цветных металлов. На второй ступени электрофлотационной очистки (модуль глубокой доочистки) образуется флотошлам, состоящий в основном из фосфатов тяжелых металлов. Флотошлам в отличие от шламов, образующихся после реагентного метода очистки стоков, обладает меньшей влажностью (92-95%) и лучшей в 4-5 раз фильтруемостью (4,6-4,8 кг/м²·ч), а главное он практически не содержит кальциевого, магниевого и карбонатного балластов, что имеет решающее значение при утилизации шлама. В отличие от железистых шламов, образующихся после электро- и гальванокоагуляционной очистки стоков, флотошлам дополнительно не загрязнен железом - некоторое количество присутствующего во флотошлеме железа объясняется наличием в

гальваническом цехе операций травления черных металлов, а также содержанием железа в воде, применяемой для промывки. Относительная "чистота" флотошлама вносит дополнительные (относительно к рассмотренным выше) возможности утилизации. При локальной электрофлотационной очистке получаемый флотошлам может быть возвращен в основную ванну нанесения покрытия (иногда требуется его очистка от железа), либо после растворения в кислоте из него прямым электролизом может быть выделен металл в виде фольги или порошка. При электрофлотационной очистке смешанного кисло-щелочного стока флотошлам может быть подвергнут экстракционному разделению на растворы индивидуальных металлов с последующим электролитическим выделением металлической фольги или порошка. Кроме того, флотошлам может быть утилизирован по описанным выше схемам.

РАЗДЕЛ 9. СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Современные тенденции роста народонаселения и ускорения индустриализации ведут к тому, что отходы и загрязняющие вещества образуются быстрее, чем Земля может их переработать и усвоить, а природные ресурсы потребляются более быстрыми темпами, чем воспроизводятся.

Достижение устойчивого развития возможно лишь путем переориентации промышленных процессов производства товаров и услуг на новые модели, которые будут способствовать снижению нагрузки на окружающую среду и повышению эффективности промышленного производства. Необходимо внедрение экологических технологий, обеспечивающих создание чистых и безопасных для окружающей среды производств, предотвращающих загрязнение природы и обеспечивающих более эффективное использование сырья.

Все эти обстоятельства и привели ЮНЕП (Программа Организации Объединенных Наций по охране окружающей среды) к решению начать в 1990 г. реализацию программы экологически чистого производства.

Экологичная технология - это предупредительная стратегия, призванная не допускать появления загрязняющих веществ уже на самом этапе производства и экономно использовать сырьевые материалы, включая энергию и воду. Существует коренное различие между этой стратегией и традиционной формой охраны окружающей среды, часто называемой "борьба с загрязнением" или "удаление отходов". Она предполагает принятие превентивных мер в самой системе производства, тогда как традиционная борьба с загрязнением подразумевает нейтрализацию или удаление загрязняющих веществ, когда они уже произведены или, хуже того, попали в окружающую среду.

Экологически безопасное производство при минимальном объеме отходов и предотвращении загрязнения - единственный путь к преодолению антагонистического противоречия между такими процессами, как защита окружающей среды и экономическое развитие.

В гальваническом производстве имеется два основных источника образования отходов - они же основные потребители ресурсов (рис. 9.1.): обработка поверхности и промывка деталей.

Экологическая опасность операций по обработке поверхности определяется экологической опасностью растворов и электролитов (см. гл. 1.2.), сроком их эксплуатации и величиной уноса технологических растворов поверхностью деталей. Экологическая опасность промывных операций характеризуется объемом потребляемой (и сбрасываемой) воды. Поэтому усилия по снижению экологической опасности должны быть в первую очередь направлены на проведение (в технически обоснованных случаях) следующих мероприятий, снижающих объем и токсичность образующихся отходов:

1 - замена токсичных растворов и электролитов менее токсичными:

1.1 - цианистых электролитов на бесцианистые;

1.2 - кадмирования на цинкование с дополнительной обработкой или на нанесение покрытий сплавами;

1.3 - электролитов хромирования на основе шестивалентного хрома на электролиты на основе трехвалентного хрома, а также на электролиты для нанесения сплавов, не содержащих в своем составе хром;

1.4 - пассивирующих растворов на основе шестивалентного хрома на растворы на основе трехвалентного хрома;

1.5 - хромсодержащих компонентов на другие добавки в процессах электрохимического и химического полирования;

1.6 - меднения на никелирование стальных деталей в качестве первого слоя;

1.7 - высококонцентрированных растворов и электролитов на менее концентрированные;

2 - продление сроков службы растворов и электролитов путем:

2.1 - внедрения средств и методов очистки технологических растворов от загрязняющих веществ;

2.2 - организации схем рекуперации, т.е. повторного использования отработанных технологических растворов в гальванопроизводстве;

2.3 - внедрения средств и методов контроля технологических параметров гальванообработки и анализа состава растворов и электролитов;

- 2.4 - повышения культуры производства;
- 3 - сокращение расхода воды на промывочные операции путем:
 - 3.1 - замены прямотока на противоток;
 - 3.2 - увеличения количества ступеней (каскадов) промывок;
 - 3.3 - изменения последовательности операций промывок;
 - 3.4 - вторичного использования промывной воды для промывки после предыдущих и/или менее ответственных операций с помощью обвязки трубопроводами с эрлифтами, сифонами и т.п.;
 - 3.5 - организации периодически непроточного режима работы промывных ванн;
 - 3.6 - сокращения величины уноса технологических растворов с поверхностью деталей;
 - 3.7 - использования охлаждающей воды (в отсутствии оборотной системы);

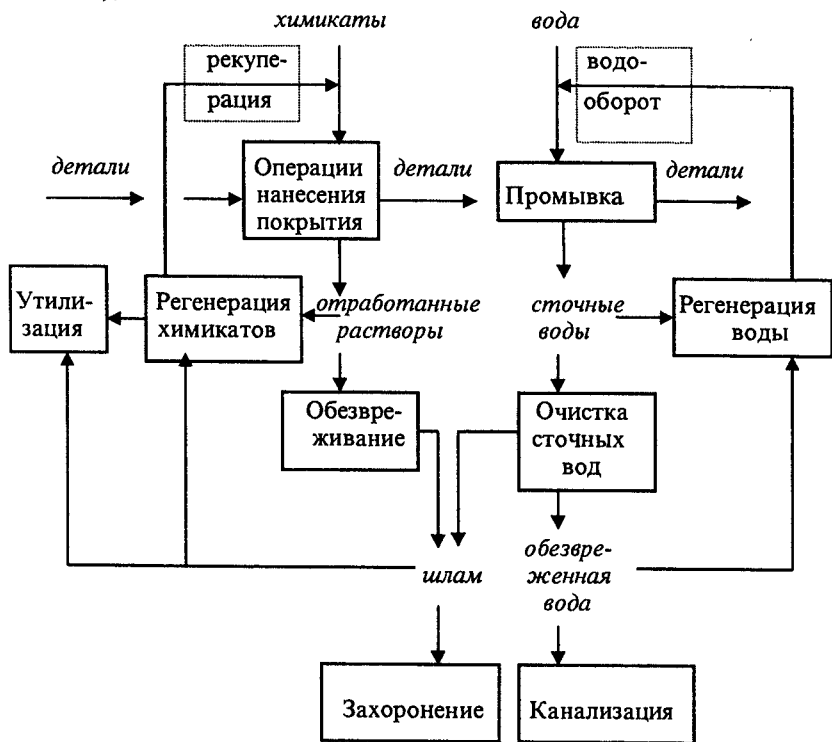


Рис. 9.1. Схема создания экологически безопасного гальванического производства.

4 - улучшения условий для последующей очистки сточных вод путем:

4.1 - рационализации водопотребления с целью адаптации гальванопроизводства и очистных систем;

4.2 - унификации растворов и электролитов, в т.ч. их ионного состава;

4.3 - замены компонентов, мешающих или неподвергающихся очистке (высокоэффективные лиганды мешают реагентной очистке от ИТМ, биологически жесткие ПАВы плохо разлагаются на городских станциях биологической очистки, высокое содержание хлоридов приводит к разрушению анодных материалов и образованию токсичных продуктов при электрохимических методах очистки и т.д.).

Во вторую очередь необходимы работы по следующим направлениям, связанным с переработкой отходов:

5 - организация систем локальной обработки промывных вод:

5.1 - на основе средств и методов концентрирования компонентов технологических растворов;

5.2 - на основе средств и методов выделения ионов тяжелых металлов и ценных компонентов в виде, пригодном для возврата в технологическую ванну, в том числе воды для организации водооборота;

5.3 - на основе средств и методов выделения тяжелых цветных металлов и других компонентов в виде, пригодном для утилизации в других видах производств;

6 - организация систем очистки сточных вод, в первую очередь с использованием таких средств и методов, которые образуют отходы, годные либо для утилизации, либо для выделения из них ценных компонентов.

7 - внедрение средств и методов переработки нерегенерируемых отработанных технологических растворов и твердых отходов (шламов) с выделением ценных компонентов в виде, пригодном для утилизации, и/или образованием нетоксичных продуктов, годных для захоронения;

9 - внедрение средств и методов контроля технологических параметров обработки отходов, а также контроля за предельно допустимыми величинами сбросов и выбросов.

Литература.

1. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
2. Глушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. -Л.: Химия, 1979. 160 с.
3. Глушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. -Л.: Химия, 1976. 128 с.
4. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. -М.: ТОО "Мединор", 1995. 220 с.
5. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91): Гигиенические нормативы. -М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России. -8 с.
6. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. -М.: Госстандарт СССР.
7. ОСТ 107.460092.001-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Типовые технологические процессы. Кн.1.
8. ОСТ 3-4123-78. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Типовые технологические процессы получения покрытий.
9. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. -М.:Химия, 1979. 352 с.
10. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М.А.Шлугера. -М.: Машиностроение. 1985. 11.
12. Гальванотехника: Справ. изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. - М.: Металлургия, 1987. 736 с.
13. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник /В.Л.Зубченко, В.И.Захаров, В.М.Рогов и др.; Под общ. ред. В.Л.Зубченко. -М.: Машиностроение, 1989. 672 с.
14. ГОСТ 9.314-90. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования.
15. Экономика, проектирование и организация гальванических цехов./Материалы семинара. МДНТП Москва, 1981. 121 с.

16. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. -Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1987. 312 с.
17. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки. -Кишинев.: Штиинца, 1986. 136 с.
18. Техника защиты окружающей среды/Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1989. 512 с.
19. Опыт разработки и внедрения средств автоматизации гальванического производства. /Тез. докл. всесоюз. научн.-практич. семинара. УИИВХ, Ровно. 1986. 208 с.
20. Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике /Материалы семинара. МДНТП Москва, 1988. 142 с.
21. Охрана окружающей среды от отходов гальванического производства/Материалы семинара. МДНТП Москва. 1990. 148 с.
22. Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств: Тез.докл.науч.-техн. конф., совещ., семинаров /ВИМИ, 1991. 72 с.
23. Экологические проблемы в гальваническом производстве /Материалы семинара. ЦРДЗ Москва. 1992. 148 с.
24. Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств: Тез.докл.науч.-техн. конф., совещ., семинаров /ВИМИ, 1993. 62 с.
25. "Наша планета"/Журнал Программы Организации Объединенных Наций по окружающей среде (ЮНЕП), Т. 7, № 6, 1996,
26. Порядок накопления, транспортирования, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов. Санитарные правила. -М.: Изд. Минздрава СССР, 1985. 37 с.

С.С. ВИНОГРАДОВ

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ
ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ
ПРОИЗВОДСТВО**