

УДК 504.054

Максимов И.М., Набережночелнинский институт ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», chorri.ivanov2012@yandex.ru;

Харлямов Д.А., кандидат технических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», kharlyamov@gmail.com.

УМЕНЬШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ РЕЦЕПТУРЫ СЛАБОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ

Аннотация: Рассмотрено влияние сточных вод, содержащих отработанные электролиты слабокислого цинкования, на водные объекты. Проведено исследование химического состава многокомпонентных блескообразующих добавок. Предложены меры по снижению экологической опасности применяемого электролита.

Ключевые слова: слабокислый электролит цинкования; блескообразующие добавки; сточные воды; гальваническое производство.

Слабокислые электролиты цинкования, приготовленные на основе хлорида аммония, имеют большой спрос в сфере нанесения цинковых гальванических покрытий. Среди основных преимуществ данных электролитов необходимо выделить их относительную дешевизну, простоту приготовления раствора и высокий выход по току (свыше 90%). Частым недостатком при работе со слабокислыми электролитами становится низкий показатель рассеивающей способности – способности растворов электролитов давать равномерную по толщине поверхность осаждаемого металла, в результате чего слабокислые электролиты не пригодны для оцинковки деталей сложной конфигурации.

В работе [1] установлено, что электрохимический фактор рассеивающей способности электролита прямо пропорционален катодной поляризации – величине отклонения потенциала на катоде от стационарного потенциала электрода. Увеличение катодной поляризации и рассеивающей способности сопровождается введением в состав электролита блескообразующих добавок, состоящих из поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате их действия

в межфазных поверхностях «раствор-металл» возникают энергетические барьеры, обеспечивающие создание постоянного по толщине мелкозернистого слоя осаждаемого металла на катоде. Мелкозернистая структура становится ключевым фактором в механических, электрохимических и визуально-эстетических характеристиках осажденного покрытия.

В связи с тем, что на практике для оцинковки деталей используются большие объемы растворов слабокислых электролитов, а сточные воды, содержащие данные растворы в отработанном виде, редко проходят процедуру обезвреживания непосредственно на предприятиях, возникает острая необходимость в применении экологических составов электролитов. Характер воздействия электролитов на водоемы можно определить, воспользовавшись суммарным показателем экологической опасности (ЭО), предложенный С.С. Виноградовым [2]. Данный показатель зависит от кратности превышения предельно-допустимой концентрации (ПДК) вещества в водоеме, кратности разбавления в технологических ваннах и степени очистки сточных вод. Исходя из расчетных данных, представленных в вышеуказанной работе ЭО хлоридно-аммонийных электролитов в 4-5 раз больше чем у цианидных электролитов. Такая разница объясняется более высокими концентрациями ингредиентов в хлоридно-аммонийных электролитах, в том числе большим содержанием биологически стойких ПАВ и ионов аммония. Разнообразные ПАВ, представляющие собой органические соединения с гидрофильным и гидрофобным участком, способствуют обильному пенообразованию на поверхностях водоемов, вызывая проблемы для судоходства [3]. Незначительная концентрация ПАВ в 0,05-0,1 мг/л в речной воде достаточна, чтобы активировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках [3]. Ионы аммония опасны, поскольку образуют крайне прочные комплексы с цинком, железом и никелем в сточных водах, затрудняя их химическую очистку.

В рамках представленной работы для оценки экологической опасности применяли следующий состав электролита, используемый на конкретном гальваническом производстве:

- хлорид цинка ($ZnCl_2$) – 60 (г/л);
- хлорид аммония (NH_4Cl) – 180 (г/л);
- компонент А – 50 мл/л;
- компонент Б – 5 мл/л;

Первоначально были определены составы многокомпонентных блескообразующих добавок хлоридно-аммонийного электролита цинкования (компоненты А и Б). С этой целью в работе применяли методы хромато-масс спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии, которые позволили определить содержание органических соединений и катионов металлов. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии представлены в таблице 1, результаты хромато-масс спектрометрии двух блескообразующих компонентов - в таблице 2.

Таблица 1

Содержание катионов металлов в блескообразующих компонентах А и Б

№ п/п	Элемент	Содержание раствора с добавкой А, мг/л	Содержание раствора с компонентом Б, мг/л	ПДК _{рх} , мг/л
1.	2.	3.	4.	5.
1	Алюминий	2,13	-	0,04
2	Хром	1,25	-	0,01
3	Медь	8,4	-	0,001
4	Железо	61,7	-	0,05
5	Марганец	1,27	-	0,01
6	Никель	0,09	-	0,01
7	Сурьма	0,02	-	0,005
8	Кремний	0,16	-	10
9	Стронций	0,17	-	0,4
10	Селен	0,05	-	0,002
11	Цинк	49,05	0,18	0,01
12	Кальций	122,85	0,82	180
13	Магний	19,9	0,16	40

Таблица 2

Содержание органических соединений в компонентах А и Б

№ п.п.	Название	Концентрация в электролите C_i , мг/л		ПДК _{рх} , мг/л[4]
		Компонент А	Компонент Б	
1	Изопропиловый спирт	-	3800	0,01
2	Оксиэтилтрованные спирты	1200	33,6	0,0005
3	Хлорбензальдегид	500	-	0,001
4	Бензальацетон	-	340	0,001
5	Бензойная кислота	120	0,84	0,01
6	Дециловый спирт	60	2,10	0,01



Рис. 1. Диаграмма содержания веществ по массе в компоненте А

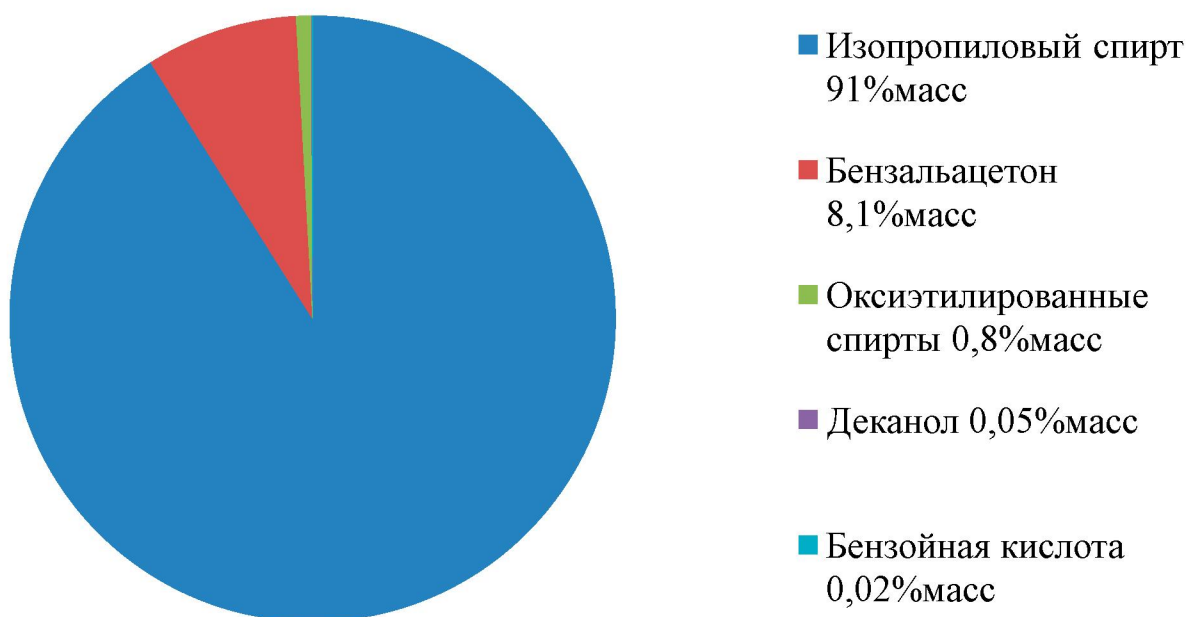


Рис. 2. Диаграмма содержания веществ по массе в компоненте Б

На основе полученной информации о составе применяемых реагентов проведен расчет ЭО по формуле 1.

$$\text{ЭО} = \sum_i \text{ЭО}_i = \sum_i \frac{C_i}{\text{ПДК}_{\text{рх}_i}}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в растворе электролита, мг/л, ПДК_i – предельно допустимая концентрация i -го компонента в водоемах рыбохозяйственного назначения, мг/л.

$$\text{ЭО} = \sum_i \text{ЭО}_i = \sum_i \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} = \frac{C_{\text{ZnCl}_2}}{\text{ПДК}_{\text{ZnCl}_2}} + \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{\text{ПДК}_{\text{NH}_4\text{Cl}}} + \sum_j \frac{C_j}{\text{ПДК}_j} = 6709010$$

где C_j – концентрация j -го органического вещества в компонентах А и Б.

Исходя из полученных данных атомно-эмиссионной спектроскопии, можно наблюдать присутствие в компоненте А примесных металлов, которые по количеству наименований и по соответствующим концентрациям превосходят содержание металлических примесей в компоненте Б. Этот факт можно обосновать результатами хромато-масс спектрометрии, из которой можно заметить, что компонент А является сильноразбавленным раствором на водной основе (Рисунок 1). Применяемая вода содержит металлы в концентрациях, превышающие значения ПДК водоемов рыбохозяйственного назначения. Кроме

наносимого урона водным экосистемам, большие концентрации примесей в воде из компонента А отрицательно влияют на качество получаемой цинковой поверхности.

Наибольший вклад в ЭО исследуемого состава электролита вносят ионы аммония и органические компоненты вводимых добавок. Хлорид аммония (NH_4Cl), содержащийся в электролите, выполняет роль компонента, увеличивающего электропроводность раствора, а также выступает стабилизатором водородного показателя (рН) среды. В качестве альтернативного реагента электролита цинкования помимо NH_4Cl применяют хлорид калия (KCl). Применение KCl позволяет заметно уменьшить ЭО, однако при этом возникает необходимость понизить рН электролита, которая успешно решается добавлением определенного количества соляной кислоты (HCl), применяемой также для удаления окислов и предварительного активирования катодных деталей.

В качестве буферной добавки к KCl добавляют борную кислоту (H_3BO_3), которая, как и NH_4Cl , обладает значительной токсичностью, однако при этом происходит снижение ЭО. В слабокислой среде существует тенденция к подщелачиванию электролита по причине выделения на катоде водорода, что приводит к ухудшению качества осаждаемой поверхности. Как показано в работе [5] введение в электролит бензальацетона способствует повышению адсорбции катионов цинка, что в свою очередь приводит к увеличению емкости двойного электрического слоя на поверхности катода. Тем самым бензальацетон можно отнести к буферной добавке, как и борную кислоту. В работе [6] авторами продемонстрировано, что уже при добавлении 0,2 г/л бензальацетона в электролит (ZnCl_2 - 20 г/л) шероховатость поверхности уменьшается с 44,458 до 8,99 нм.

Авторами работы [7] проведено исследование электроосаждения цинка в присутствии бензойной кислоты и оксиэтиллованных спиртов. Отмечено положительное влияние на цинковую поверхность обеих добавок по отдельности. Так как оксиэтиллованные спирты имеют более жесткие

нормативы ПДК и соответственно больший показатель ЭО, то в качестве добавки целесообразнее использовать бензойную кислоту, обладающую меньшей токсичностью. Оксиэтилированные спирты и дециловый спирт являются неионогенными ПАВ и способны выполнять функцию по стабилизации эмульсий цинка. Дециловый спирт применяют в качестве альтернативной добавки, улучшающей свойства цинковой поверхности [8]. Установлено, что при содержании 40 мг/л децилового спирта обеспечивается идеальное соотношение между катодной поляризацией и выходом цинка по току, при этом также происходит уменьшение ЭО.

Таким образом, для снижения экологической опасности (ЭО) слабокислого электролита цинкования можно принять следующие меры:

- 1) заменить NH_4Cl на KCl и H_3BO_3 ;
- 2) уменьшить концентрации бензальацетона и децилового спирта;
- 3) отказаться от применения оксиэтилтриванных спиртов;
- 4) производить смешивание компонентов электролита по отдельности без потребления дополнительных объемов воды.

ЭО для измененного состава электролита будет равняться:

$$\text{ЭО}' = \frac{C_{\text{ZnCl}_2}}{\text{ПДК}_{\text{ZnCl}_2}} + \frac{C_{\text{KCl}}}{\text{ПДК}_{\text{KCl}}} + \frac{C_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{\text{ПДК}_{\text{H}_3\text{BO}_3}} + \sum_j \frac{C'_j}{\text{ПДК}_j} = 3972124$$

В результате принятия вышеуказанных мер предполагается снижение ЭО электролита цинкования более чем на 40 %, что соответственно приведет к уменьшению экологической опасности сточных вод рассматриваемого гальванического производства.

Литература

1. Кудрявцев Н.Т. «Электролитические покрытия металлами» (учебное пособие). – М.: Химия, 1979. – 351 с.
2. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство» Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– Изд. 2-е, перераб. и доп.;

- М.:«Глобус», 2002. – 352 с.
3. Г. Фелленберг. Загрязнение природной среды / Г. Фелленберг (перевод Очкина А.В.) // под редакцией Заборенко К.Б. -Москва: Мир, 1997. -232 с.
 4. Нормативы качества водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ № 20 Росрыболовства от 18.01.2010.
 5. Juhos, S. Mathe, E., Galvnotechnik. 1992. 83 p.
 6. P. Di' Az-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo. Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride-based acidic bath // Journal of Applied Electrochemistry. 2005. 217 p.
 7. Joo-Yul Lee, Jae-Woo Kim. Effects of Organic Additives on Initial Stages of Zinc Electroplating on Iron // Journal of The Electrochemical Society. 2004.151 p.
 8. G. Garduño-Corvera, F.J. Garfias-Ayalab, F.J. Garfias-Vazqueza. Effect of some additives on the zinc electrodeposition process // Journal of The Electrochemical Society. 2011. 38 p.
-

Maksimov I.M., Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University, chorri.ivanov2012@yandex.ru;

Kharlyamov D.A., candidate of engineering Sciences, assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University, kharlyamov@gmail.com.

REDUCING THE ENVIRONMENTAL HAZARD OF WASTE WATER IN A ELECTROPLATING FACILITY BY CHANGING THE RECIPE OF A WEAK ACID ZINC ELECTROLYTE

Abstract: The influence of waste water containing weak acid zinc electrolytes on water bodies is considered. The analyze of the chemical composition of multicomponent brighteners is conducted. Measures are proposed to reduce the environmental hazard of the used electrolyte.

Key words: weak acid zinc electrolytes, brighteners, waste water, electroplating facility.