

11. Маннапова О. В., Соколов О. Д., Олік А. П., Твердохліб В. І. Вплив покриття електрофізичними методами на зносостійкість торців поршневих кілець // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 120–122.
12. Соколов О. Д., Маннапова О. В., Голованов Ю. М., Казаріна Н. В., Філіппочев О. М.. Техніко-економічне оцінювання триботехнічних технологій // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2008. – Вип. 50. – С. 194–201.

УДК 621.891:628.304.6.

ДОСЯГНЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСУ ХРОМУВАННЯ

Соколов О. Д., д-р техн. наук, професор
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

Розглянуто результати теоретичних і експериментальних досліджень впливу процесу хромування на якість електроліту та зносостійкого покриття. Приведено результати досліджень з розробки промислових технологій регенерації електроліту хромування та промивних вод і утилізації шламів для досягнення екологічної безпеки процесу хромування.

The results of theoretical and experimental researches of influence of process of chrome-plating are considered on quality of electrolyte and wearproof coverage. Results over of researches are brought on development of industrial technologies of regeneration of electrolyte of chrome-plating and scourages and utilization of insoluble sediments for the achievement of ecological safety of process of chrome-plating.

Ключові слова: зносостійке хромування, регенерація електроліту, утилізація шламів.

Вступ. Одним із сучасних шляхів вирішення проблеми підвищення довговічності машин є застосування зміцнювальних покриттів. Найбільш поширеними у машинобудуванні є гальванічні зносостійкі хромові покриття, дослідженню властивостей і застосуванню відповідних технологій яких присвячено багато праць.

Аналіз останніх досліджень і публікацій з розробки хромових покриттів, зроблен в нашій оглядовій роботі [1], показує, що при великій кількості робіт, присвячених властивостям покриттів, дуже мало уваги приділено питанням екологічної безпеки процесу хромування. Більшість наукових досліджень і комерційних пропозицій з екологічних питань присвячена очищенню стічних вод гальванічних виробництв і виділенню з них металів та інших цінних складових, але хрому присвячено лише поодинокі роботи [2–4].

Невирішеною частиною проблеми є практична відсутність подібних робіт для електроліту хромування як середовища, що визначається високими концентраціями хрому на відміну від багатократно розведених стічних вод.

Метою роботи є пропонування на основі наших багаторічних досліджень комплексного способу забезпечення екологічної безпеки процесу хромування (від регенерації електроліту до утилізації шламів) без подачі відходів на загальнозаводську станцію нейтралізації стічних вод, що потребує невиправдано великих витрат води.

Вплив електроліту хромування на якість зносостійкого покриття. Оскільки для забезпечення заданої зносостійкості хромового покриття і тим самим довговічності хромованої деталі необхідно закласти строго певний рівень надійності, повинна бути виконана одна з основних вимог масового виробництва – відтворюваність властивостей. Для цього мають бути проведені виявлення і оцінка дефектів покриттів, що впливають на довговічність деталі. При цьому дефекти можуть бути двох видів: явні, визначувані технічним контролем на заводі-виготовнику, і непрямі, які виявляються тільки в експлуатації.

Явні дефекти покриття, пов'язані з порушенням міцності зчеплення (лушення, непокриття) і неправильним веденням процесу (крупні дендрити, масовий пітинг) відбраковуються зовнішнім оглядом і, як правило, не потрапляють до готової продукції.

Приховані дефекти в більшості випадків не виявляються відділом технічного контролю і, потрапляючи до готової продукції, викликають руйнування покриття вже в експлуатації. Покриття з цими дефектами володіють високим рівнем напруженого стану через порушення в технологічному процесі. Дослідження таких покриттів, отриманих із сульфатного, сульфатно-фторидного і спеціальних електролітів [5, 6], вживаних для зносостійкого хромування поршневих кілець на спеціалізованих заводах протягом багатьох років, виявляє в них високі показники крихкості і утворення тріщин, що при накладенні експлуата-

ційних напруг приводить до когезійного руйнування покриття [7–13], а найбільш значущою причиною порушення технології є накопичення в електроліті хромування технологічних домішок – тривалентних іонів заліза і хрому.

Отримані нами в дослідженнях дані про підвищення крихкості покриття і зниження питомої роботи зони крихкого пошкодження, як величини, що характеризує енергетичні витрати на руйнування покриття, приведені на рис. 1. Крихкість визначалася методом мікрокрихкості, за яким у покриття вдавлюють індентор мікротвердоміру при критичному навантаженні (поява тріщини) і у відносних одиницях визначають крихкість як відношення площ зони руйнування і зони відбитку.

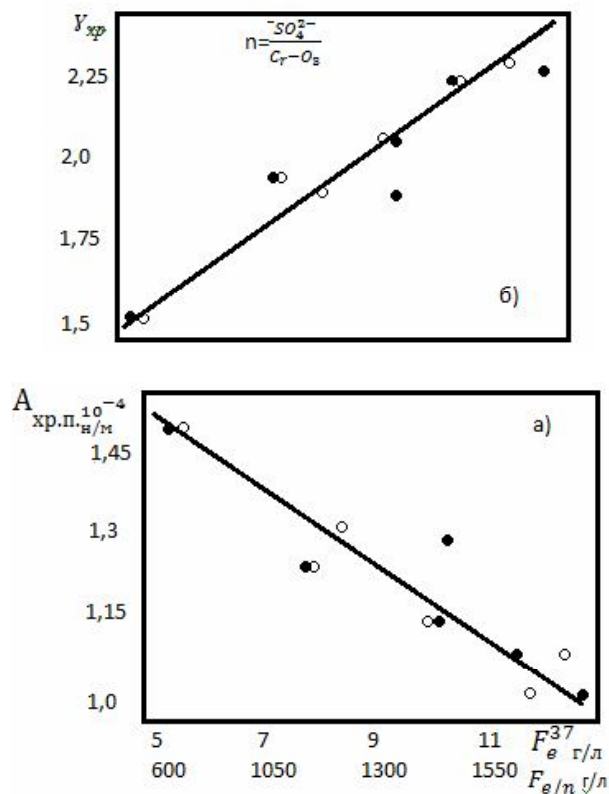


Рис. 1 – Залежність питомої роботи крихкого пошкодження (а) і крихкості (б) хромових покриттів від абсолютного і відносного вмісту домішок заліза в електроліті хромування

У дослідженнях також відзначено, що накопичення технологічних домішок в електроліті хромування підвищує його електроопір, тим самим збільшуючи енергоємність покриття, як відношення витраченої електроенергії на одиницю товщини покриття, необхідної для забезпечення незмінної швидкості осадження хрому (рис. 2).

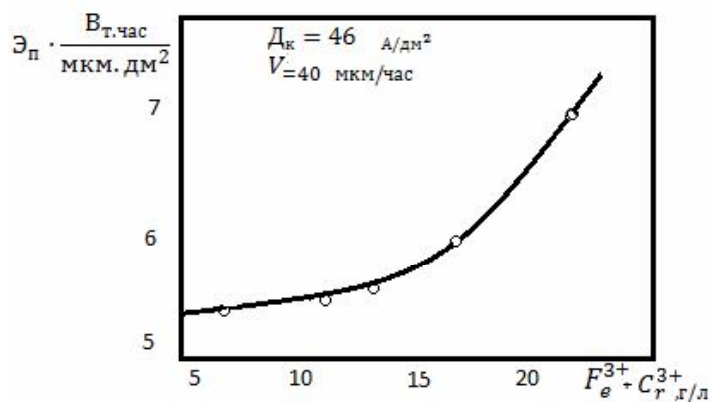


Рис. 2 – Вплив технологічних домішок в електроліті хромування на енергосміність хромового покриття

Результати дослідження впливу складу електроліту на утворення дефектів хромового покриття представлені на рис. 3. Утворення пітингу пов'язане з прилипанням бульбашок газоподібного водню до поверхні, що хромується, причому спостерігається кореляція із збільшенням питомого електроопору в'язкості електроліту при підвищенні змісту технологічних домішок. Підвищена в'язкість електроліту утрудняє відведення водневих бульбашок від катода, а при збільшенні концентрації тривалентного заліза більше 14 г/л хромове покриття осідає нерівномірними виступами – дендритами при зміні кольору рівномірно осадженого хрому з блискучого на сірий. При спільних концентраціях тривалентного заліза вище за 13 г/л і тривалентного хрому вище за 12 г/л хромові покриття взагалі не осідали.

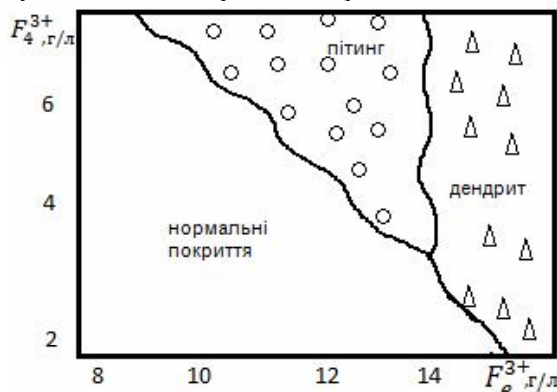


Рис. 3 – Вплив технологічних домішок в електроліті хромування на утворення дефектів покриття. Сульфатно-фторидний електроліт, щільність катодного струму 45 А/дм², температура 57 °С

Таким чином, для отримання якісних покриттів і запобігання перевитрат електроенергії необхідно оцінювати вплив технологічних домішок за їхнім сумарним змістом і вважати за критичну величину сумарний рівень 17 г/л при змісті тривалентного заліза не більше 10 г/л. У виробничих умовах такий електроліт виводять із експлуатації і впродовж довгого часу помалу зливають на загальнозаводську станцію нейтралізації, що робить її навантаження критичним, а якість екологічної чистоти стічних вод з шестивалентного хрому сумнівним. Це спонукало нас провести дослідження з розробки окремого способу регенерації електроліту хромування [14].

Регенерація електроліту хромування. Гальванічне виробництво є одним із великих споживачів чистої свіжої води і одним із значних джерел забруднення навколишнього середовища. Відходи електролітів гальванічного виробництва, з одного боку, містять великі кількості дорогих і дефіцитних компонентів, з іншого – є сильними отрутами.

Одним із найбільш яскравих прикладів є електроліт хромування. Втрачаючи працездатність при накопиченні в нім 15...20 г/л заліза, він вимагає тисячократного і більш за розбавлення водою перед скиданням на станцію нейтралізації. Крім того, навіть застосування на станції методу електрокоагуляції не забезпечує повністю перехід шестивалентного хрому з промивних і стічних вод у тривалентний, а гранично допустима концентрація (ГДК) шестивалентного хрому – одна з найнижчих в таблиці ГДК.

Робота проводилася в три етапи: вибір способу регенерації електроліту хромування; проведення лабораторних досліджень; здійснення способу у виробничих умовах.

Порівняння різних методів дозволило прийняти до використання відносно простий електродіалізний спосіб виділення чистої хромової кислоти з відпрацьованих електролітів хромування, промивних і стічних вод хромувальних цехів. Будучи вільним від недоліків реагентного (великі кількості і висока вартість реагентів) і іонообмінного (висока вартість іонообмінних смол, необхідність їхньої регенерації і великі площі під устаткування) способів регенерації, електрохімічний спосіб використовує лише прості анодно-катодні вічка, що завантажуються безпосередньо в електроліт хромування або в промивну воду [15–19].

Конструкція вічка включає центральний стрижневий анод зі сталі, що освинцьована, концентрично розташований катод зі сталевих пластин і діафрагму, що знаходиться між ними, – мембрану з термообробленої хлоринової тканини. Об'єм аноліту – 10 л. Спільні розміри вічка – циліндр діаметром 260 мм і заввишки 780 мм. Вічко підключається до стандартного випрямляча ванни хромування.

Основним завданням досліджень було визначення оптимальних значень струму електролізу, що забезпечує бездефектну роботу хлоринових діафрагм, температури електролізу в аноліті і католіті, тривалість електролізу і визначення умов осадження гідроокису заліза у відпрацьованому електроліті. Дослідження з метою вибору режимів технологічного процесу проводилися на виготовлених макетних установках.

Збільшення струму електролізу знижує час регенерації, проте, в умовах розділення міжелектродного проміжку на катодну і анодну зони збільшення струму приводить до неоднакового розігрівання цих зон, а при збільшенні температури електроліту в діафрагмі до 80 °С спостерігається деформація хлоринової тканини. Ведення процесу при низькій температурі недоцільним із-за зниження електропровідності міжелектродного проміжку. Оптимальне значення струму електролізу – 160...200 А при напрузі 12 В.

У процесі електролізу відбувається електродіаліз хромової кислоти з відпрацьованого електроліту або промивної води в діафрагму. При зменшенні концентрації хромової кислоти в регенованому електроліті до 30...40 г/л тривалентне залізо переходить у гідроокис і випадає в осад. Хромова кислота концентрації 200...250 г/л відкачується з діафрагм і повертається у виробництво.

Розроблений технологічний процес з урахуванням потреб і можливостей за виробничими площами гальванічних цехів передбачає установку регенерації з 10 анодно-катодних вузлів. Така установка забезпечує регенерацію 50 м³ електроліту хромування в рік, що в 6 разів продуктивніше аналогічних установок зарубіжних фірм. При обробці промивної води процес дозволяє безперервно підтримувати концентрацію хрому не більше 1 г/л.

Дослідно-промислово випробування технологічного процесу електрохімічної регенерації електроліту хромування проводилися на Одеському заводі поршневих кілець за двома схемами. У першій схемі регенерація електроліту з концентрацією хромового ангідриду 200...220 г/л і змістом тривалентного заліза 12...15 г/л здійснювалася на установці регенерації, що складається з джерела постійного струму, ванни регенерації об'ємом 1 м³ з десятима анодно-катодними вузлами, допоміжною і проміжною ванн. Відпрацьований електроліт із ванн хромування зливався у ванну регенерації, де піддавався дії електролізу при сумарному струмі 2000 А і напрузі 8...12 В. Корисне навантаження на один анодно-катодний вузол складало 100 л відпрацьованого електроліту.

Після 8 год. електролізу, коли концентрація хромової кислоти в регенованому електроліті досягала 200...220 г/л при концентрації тривалентного заліза до 2 г/л електроліт із діафрагм відкачувався за допомогою шестерінчастого насоса в проміжну ванну. Після цього діафрагми знов заправлялися водним розчином електроліту хромування з концентрацією хромового ангідриду 20...30 г/л і процес регенерації продовжувався.

Після 80 год. роботи в проміжній ванні накопичувалося 1000 л регенованого електроліту з діафрагм, а у ванні регенерації залишкова концентрація хромового ангідриду складала 30 г/л при концентрації заліза не більше 2 г/л. Гідроокис заліза, що утворювався, осідав на внутрішню поверхню катодів. Після декантації електроліт зливався в допоміжну ванну і використовувався при подальших циклах регенерації для заправки діафрагм. Регенований електроліт проміжної ванни коректувався за хімічним складом і використовувався для хромування.

За другою схемою, регенерація здійснювалася безпосередньо у ванні хромування з об'ємом відпрацьованого електроліту 3,5 м³, концентрацією хромового ангідриду 200...220 г/л і тривалентного заліза 15 г/л. Регенерація проводилася при струмі 4000 А, напрузі 8...12 В і використанні 20 анодно-катодних вузлів. Т.ч., навантаження на один вузол складало 175 л.

З метою економії виробничої площі проміжна і допоміжна ванни не використовувалися. Регенований електроліт із діафрагм за допомогою шестерінчастого насоса переливався безпосередньо в інші ванни хромування для компенсації втрат хромового ангідриду в процесі хромування. У ході випробувань відпрацьовувалися питання можливості заміни регенованого електроліту з діафрагм через три робочі зміни і використання збідненого електроліту ванни регенерації після осадження гідроокису заліза для приготування ванн хромування замість заправки в діафрагми.

При заміні електроліту в діафрагмах через три робочі зміни концентрація хромового ангідриду в регенованому електроліті складала 200...240 г/л проти 180...200 г/л при заміні через одну зміну. Тобто, накопичення хромового ангідриду за другу і третю зміни дуже незначне при високій витраті електроенергії, що було визнане недоцільним.

Збільшення повного навантаження на анодно-катодний вузол до 175 л призвело до того, що після зниження концентрації заліза у ванні регенерації до 5...6 г/л параметри електролізу не дозволяли закінчити цикл регенерації. Для продовження роботи катоди піддавалися зачистці від відкладеного гідроокису, після чого концентрація заліза у ванні знижувалася до 1,5...2 г/л. Після регенерації, яка продовжувалася 180 год., електроліт із осадом гідроокису заліза був використаний для приготування електроліту хромування.

Аналіз результатів випробувань технологічного процесу за двома схемами дозволяє зробити такі висновки:

— доцільно проводити регенерацію відпрацьованого електроліту хромування на установках із корисним навантаженням на один анодно-катодний вузол не більше 100 л;

— заміна електроліту з діафрагм повинна проводитися кожної робочої зміни для забезпечення оптимальної витрати електроенергії і максимальної швидкості електродіалізу;

— вивантаження регенованого електроліту з діафрагм в працюючі ванни хромування недоцільне, оскільки працюючі ванни мають завищену концентрацію тривалентного заліза. Доцільніше накопичувати регенований електроліт в окремій проміжній ванні і використовувати його для приготування електроліту хромування;

— експлуатація технологічного процесу регенерації, незалежно від схеми процесу, повністю виключає злив електроліту хромування на станцію нейтралізації і дозволяє повернути хромовий ангідрид у виробництво.

Утилізація шламів гальванічного хромування. Зменшення екологічної небезпеки гальванічних відходів, що випали в осад, – шламів, проводять або за допомогою методів хімічної фіксації без витягання цінних металів, або витягують цінні компоненти. Що стосується другого способу, то слід відразу обмовитися, що для шламів, що містять декілька металів, на сьогодні визначена лише принципова можливість витягання кольорових металів гідрометалургійними методами.

До методів хімічної фіксації відходів відносять: силікатування у виробництві декоративного скла, при випаленні шламу за наявності силікатів, у виробництві черепиці; отвердження відходів із використанням неорганічних і органічних терпких речовин; феритизацію твердої фази відходів.

Під гальванічними шламами розуміють осади, що отримуються на заводських очисних спорудах після знешкодження стічних вод зі всіх ділянок виробництва, і ділять їх на три групи:

- кальцієві шлами, що отримуються при використанні вапняного молока як осаджувача;
- натрієві шлами, що отримуються при використанні лугу, соди, як осаджувача;
- залізовмісні шлами, що отримуються при електрокоагуляційному очищенні або при використанні залізовмісних елементів.

Вищезгадані шлами є важкорозділювальні водні суспензії гідроксидів важких металів і мінеральних солей. Теоретично в них відсутній шестивалентний хром, оскільки при знешкодженні стічних вод його задалегідь відновлюють до тривалентного, але практично, за наявності на заводах хромувальних ділянок, шлами містять до декількох відсотків шестивалентного хрому через насиченість виснаженим електролітом і промивними водами.

Наявність шестивалентного хрому не дає можливості наявними методами хімічної фіксації отримати безпечний екологічно чистий продукт – при контакті з вологою визначається перевищення ГДК по токсичному шестивалентному хрому. Вказані причини зажадали для шламів гальванічного хромування розробки нових технологій утилізації.

Утилізація шламів гальванічного хромування у фарбувальні пігменти лакофарбного виробництва. Початковим пунктом даного дослідження є вирішення завдання попереднього відділення шестивалентного хрому, переведення гідроксидів важких металів у нерозчинні оксиди шляхом теплової обробки з виключенням зворотного переходу тривалентного хрому в шестивалентний і підбором способу утилізації [20].

Дослідження показали, що шестивалентний хром знаходиться в шламів в рівномірному комплексному зв'язку з $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що приводить до однакового переходу у фільтрат обидва цих компонентів при відмиванні, а загальноприйняте для відновлення шестивалентного хрому підкислювання розчиняє осади гідроксидів.

Тому було розроблено спосіб попереднього відновлення шестивалентного хрому без підкислювача при використанні як відновника деревної тирси в кількості 2...20 % від ваги шламу при подвійній температурній обробці: первинній при 70 °С і вторинній, відповідній сушці пульпи, при 105...110 °С.

Для виключення зворотного переходу тривалентного хрому в шестивалентний підібраний оптимальний температурний режим знешкодження гальваношламу при 500...550 °С з обмеженням доступу повітря, що забезпечує перетворення гідроксидів $\text{Cr}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на нетоксичні оксиди Cr_2O_3 і Fe_2O_3 і перетворення, що потрапляє в шлам від свинцевих анодів оксиду PbO_2 в сурик Pb_3O_4 .

Аналіз отриманого після вказаних обробок продукту дає вибір двох основних напрямів утилізації:

— використання знешкодзованого порошку в лакофарбному виробництві, оскільки компоненти порошку є фарбувальними пігментами. При цьому переважаючим компонентом є Fe_2O_3 (73,35 %), що дає можливість виробляти масляну фарбу, аналогічну залізовмісному сурику;

— виготовлення полірувальних паст, аналогічних пасти ГОЙІ, оскільки більше 98 % знешкодзованого порошку складають дрібнодисперсні абразиви Fe_2O_3 і Cr_2O_3 .

Проведені дослідні роботи з виготовлення фарб і полірувальних паст показали повну прийнятність застосування отриманого з шламу продукту в їхньому виробництві. Крім того, як показали спеціально поставлені експерименти, органічні складові масляних фарб і полірувальних паст володіють властивістю відновлення залишкових кількостей CrO_3 , які можуть бути наявними в знешкодзованому шламів при не-

якісному проведенні процесу. У виготовлених масляних фарбах і полірувальних пастах перевірками санітарно-гігієнічної безпеки визначена повна відсутність шестивалентного хрому.

На підставі проведених досліджень розроблено технологічну схему знешкодження і утилізації хромовмісного гальваношламу. Резервний варіант цієї схеми передбачає проведення термообробок із закритими лотками для шламу, що усуває доступ повітря і забезпечує гарантовану відсутність шестивалентного хрому в продукті, що утилізується, якщо його не використовують для приготування фарб і паст.

Нижче приведена послідовність технологічних операцій з описом допоміжного устаткування для здійснення розробленої схеми:

— шлам надходить в збірку початкового шламу, що закривається, об'ємом 2 м³, розраховану на 10...20 циклів знешкодження;

— за допомогою бадді 200 кг шламу електротельфером переміщають в бетономішалку об'ємом 0,5 м³, куди заздалегідь заливають 100 л технічної води. Шлам з водою перемішують протягом 5 хвилин;

— у бетономішалку завантажують 40 кг деревної тирси листяних порід і перемішують протягом 5 хвилин;

— водну пульпу розливають в 40 чистих лотків по 10 л на 0,8 висоти лотка, встановлюють лотки на контейнер і завантажують в сушильну камеру. Включають електронагрівачі і протягом 1 год. піднімають температуру до 105...110 °С, потім витримують при цій температурі 4 год. Висушений залишок не має бути сирым при візуальній оцінці. Ця операція забезпечує зниження летючості шестивалентного хрому, його відновлення, створення відновного середовища, що перешкоджає його повторному утворенню, виключає спікання, наявність CrO₃, що не прореагував, у внутрішніх шарах, прилипання осаду до стінок лотків і гарантує утворення тонкого порошку;

— проба висушеного залишку випробовується на відсутність шестивалентного хрому методом водного витягу: крупинки проби промивають дистильованою водою і 2 порції отриманого фільтрату обробляють роздільно 5 %-ними розчинами соляної кислоти і їдкою натрію в пробірках. Фарбування водного витягу в коричневий або жовтий колір не допускається. Інакше сушка продовжується ще 1 год.;

— після зниження температури в сушильній камері до 50 °С контейнери перезавантажують в електропіч, температура якої протягом 1 год. піднімається до 500...550 °С. Витримка при цій температурі складає 1...2 год., після чого проба прокаленого порошку випробовується на повноту розкладання гідрооксидів Fe(OH)₃ і Cr(OH)₃ тим же методом кислотного і лужного витягів. Ця операція низькотемпературного прожарення забезпечує необхідну дегідратацію гідрооксидів і знижує вірогідність зворотного переходу Cr₂O₃ в CrO₃ порівняно з відомими способами, де при температурах 1000...1200 °С тривалентний хром окислюється киснем повітря до шестивалентного;

— після зниження температури печі до 50 °С контейнери вивантажуються з печі і вміст лотків зсипається в збірку порошку.

Економічний аналіз показує, що перевагу слід віддати методу утилізації знешкодженого гальваношламу у пігмент лакофарбного виробництва, оскільки основна сировина – оліфа – дешевша єднальних полірувальних паст – церезину і олеїнової кислоти, а ціна отримуваної масляної фарби вища за ціну полірувальної пасту через великі обсяги виробництва і попиту.

Утилізація шламів гальванічного хромування в каталізатори окислення гудронів. На сьогодні на підприємствах нафтопереробної і будівельної промисловості основним способом отримання бітумів є окислення гудронів. Процес достатньо тривалий і трудомісткий. Разом з тим, доступні добавки, прискорюючи цей процес без зниження якості бітумів різних марок, відсутні. У зв'язку з цим представляють інтерес не утилізовані гальванічні шлами, основні компоненти яких, що містять з'єднання хрому, заліза, цинку і інших металів, можуть прискорювати процес окислення гудрону, а варіацією складу домішки на основі таких відходів можна регулювати як швидкість процесу, так і структурно-груповий склад отримуваних бітумів, тобто їхні експлуатаційні характеристики [21].

Подібного роду утилізація шламів гальванічних виробництв, що містять з'єднання Cr⁶⁺, може представляти інтерес не лише з позицій екологічного очищення території України, але і може опинитися економічно вигідною. Це і зумовило постановку завдань, що вирішуються в даному дослідженні.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, основним елементом якої є високошвидкісний вихровий диспергатор, що складається з бака-статора, що електрообігривається, ємністю 10 л і валу, що обертається всередині нього, з верхнім і нижнім пропелером спеціальної конструкції. Частота обертання валу 2800 об/хв, потужність приводного двигуна 13 кВт. Внутрішня поверхня бака-статора оребрена. При попаданні повітря в зону дії пропелерів диспергатора значно збільшується поверхня розділу фаз, що забезпечує високу ефективність процесів окислення гудрону, залитого в диспергатор.

У диспергатор завантажували 10 кг початкового гудрону, заздалегідь нагрітого в ємкості, що електрообігривається, і відповідну кількість гальванічного шламу. Температуру гудрону в ємкості і диспергаторі вимірювали за допомогою ртутного термометра і термопари. У процесі окислення визначали пенет-

рацію і температуру розм'якшення бітуму, що відбирається за допомогою пробовідборника через завантажувальний люк, зупиняючи при цьому кожного разу мішалку диспергатора. Крім того, у процесі отримання бітумів, що окислюють, проводили функціональний аналіз проб оксидату: кислотне число, число омилення і кількість асфальтенів.

Температуру розм'якшення бітуму визначали за приладом «кільце і куля» при нагріванні кільця з бітумом до температури, коли розташована на бітумі кулька торкалася нижнього плато стійки. Пенетрацію визначали на спеціальному приладі як глибину проникнення голки каліброваної ваги в бітум, термостабований при 25 °С. Кислотне число визначали за різницею об'ємів лугу, що пішов на титрування навіски бітуму, число омилення – за різницею об'ємів лугу і кислоти, що пішли на омилення, визначення Cr^{6+} в зразках окисленого бітуму і в повітрі проводилося фото колориметричним методом.

Як добавки в процесі окислення гудронів були випробувані зразки гальванічних шламів, характер і склад яких представлений в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад випробовуваних шламів, %

№ домішки	Вид шламу	Fe ³⁺	Cr ⁶⁺	Cr заг.	Волога	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Ca	Pb	Мех. домішки
1А	Шлам після регенерації електролізу хромування	25,0	10,0	25,0	5,0	15,0	–	–	–	–
1Б		20,0	14,0	28,0	10,0	14,0	–	–	–	–
2	Шлам після станції нейтралізації електрохімікоагуляцією	25,0–3,0	0,02–2,0	6,0–8,0	4,0	6,0	–	–	–	–
3	Шлам після станції нейтралізації реагентним способом	2,0	–	9,0	50,0	9,0	3,0	16,0	–	6,0
4	Шлам після чищення ванн хромування	–	8,5	8,5	10,0	–	–	–	12,6	–

Нагрітий до 200...220 °С гудрон перекачували в диспергатор і додавали при перемішуванні заздалегідь висушений і подрібнений зразок шламу в кількості 1,5 і 3 % від ваги завантаженого гудрону (табл. 2). Температура процесу зазвичай складала 180...230 °С. Приведені в таблиці 2 результати є середніми з 3–4 експериментів. При цьому розкид величин температур розм'якшення складав 2...3°С, а показника пенетрації – 5...6 одиниць.

За відсутності домішки (випробування 1) процес відбувається без виділення тепла і температуру підтримують електрообігрівом диспергатора. За 2,5 год. температура розм'якшення бітуму, що окислюється, досягає 38 °С.

За наявності домішок № 2 і № 3 (випробування 5 і 6) прискорення процесу окислення гудрону практично не спостерігається, результати подібні до випробування 1. Деяке прискорення процесу окислення відбувається за наявності домішки № 4 (випробування 7). Через 2 год. температура розм'якшення бітуму, що окислюється, складає 47 °С. Проте, при використанні домішок № 2, 3 і 4 процес окислення йде без виділення тепла.

Інша картина спостерігається при використанні домішок № 1А і 1Б незалежно від їхньої кількості. Процес окислення гудрону відбувається з помітним екзотермічним ефектом без додаткового електрообігріву диспергатора.

Як видно з таблиці 2 (випробування 2), у цих умовах температура розм'якшення бітуму, що окислюється, за 1 год. складає 44 °С, що відповідає отриманню цільового продукту у вигляді дорожнього бітуму марки БНД 130/200 і будівельного бітуму марки БН 130/200. Збільшивши тривалість процесу до 1,5 год., можна отримати вищі марки дорожнього і будівельного бітумів БНД 60/90 і БН 60/90.

Найбільш ефективною виявилася домішка 1Б (таблиця. 2, випробування 2), де зміст шестивалентного хрому складає 14 % (таблиця. 1). Через 0,5 год. в її присутності гудрон удається окислювати до бітуму, температура розм'якшення і пенетрація якого відповідають показникам дорожнього бітуму марки БНД 200/300, будівельного бітуму БН 200/300, а також покрівельного бітуму БНК 45/180, через 1 год. бітум, що окислюється, відповідає дорожньому БНД 60/90 і будівельному БН 60/90. Таким чином, через 1 год. за наявності добавки 1А і через 0,5 год. за наявності домішки 1Б можна отримати цільовий продукт. Згідно з чинною технологією окислення гудрону для отримання дорожнього або будівельного бітуму необхідно 12 годин.

Таблиця 2– Залежність температури розм'якшення і penetрації окисленого бітуму від добавки гальванічного шламу

№ випробування	№ домішки	Температура розм'якшення, °C/хв						Penетрація, 10 ⁻¹ мм/хв					
		0	30	60	90	120	150	0	30	60	90	120	150
1	–	34	34	36	37	38	38	1100	1050	1000	1000	950	950
2	1А, 3%	34	40	44	50	60	73	1100	365	133	75	74	26
3	1Б, 3%	34	40	51	68	94	124	1100	180	67	25	14	–
4	1Б, 1,5%	34	38	46	56	68	86	1100	218	103	47	27	14
5	2, 3%	34	37	38	38	38	39	1100	1100	1100	960	630	520
6	3, 3%	34	37	37	37	39	41	1100	1100	1100	1100	1090	600
7	4, 3%	34	38	40	42	45	47	1100	430	225	133	109	64

Зниження концентрації домішки 1Б до 1,5 % (таблиця 2, випробування 4) також приводить до прискорення процесу, але гамма отримуваних бітумів, що окислюються, доки що менші (БНД 200/300, БН 200/300, БНД 90/130, БН 90/130). Покрівельний бітум у цьому випадку отримати не вдається.

При дослідженні складу продуктів окислення методом функціонального аналізу відзначено, що за наявності домішки 1 майже удвічі підвищується кислотне число, тобто домішка помітно змінює кінетику накопичення карбонових кислот. Число омилення за наявності домішки 1 монотонно зростає, залишаючись істотно вищим за цей показник в інших випробуваннях, тобто ця домішка ініціює глибші процеси окислення залишкової нафтової сировини.

Екологічна перевірка процесу і кінцевого продукту санепідемстанцією показала, що зміст шестивалентного хрому в повітрі робочої зони при окисненні гудрону з домішкою гальванічного шламу після регенерації електроліту хромування не перевищує 0,2 ГДК, а зміст шестивалентного хрому у водному екстракті, отриманому обробкою готової продукції водою при 95 °С, не перевищує 0,5 ГДК. На підставі цієї перевірки отримано дозвіл на застосування процесу утилізації шламів гальванічного хромування у виробництві бітумів.

Запропоновані способи утилізації шламів гальванічного хромування дозволяють завдяки отриманню додаткового прибутку вивести хромування на передове місце за техніко-економічними показниками сучасних технологій поверхневого зміцнення деталей у машинобудуванні України [22, 23].

Висновки

1. Розглянуто надійність зносостійкого хромового покриття з точки зору утворення прихованих дефектів під час гальванічного хромування. Встановлено залежність показника крихкості і енергоємності хромового покриття від кількості технологічних домішок у електроліті хромування і розроблено рекомендації із виведення електроліту з експлуатації і проведення його регенерації. Таким чином, для отримання якісних покриттів і запобігання перевитрат електроенергії необхідно оцінювати вплив технологічних домішок за їхнім сумарним змістом і вважати за критичну величину сумарний рівень 17 г/л при вмісті тривалентного заліза не більше 10 г/л.

2. Розроблено і перевірено у виробничих умовах метод регенерації електроліту хромування без передачі стічних вод гальванічного хромування до станції нейтралізації, де вони потребують значних витрат і великої кількості води для розбавлення. Аналіз результатів випробувань технологічного процесу показує техніко-економічну доцільність проведення регенерації відпрацьованого електроліту хромування у гальванічних ваннах з оптимальним корисним навантаженням на один електродіалізний анодно-катодний вузол 100 л. Експлуатація технологічного процесу регенерації повністю виключає злив електроліту хромування на станцію нейтралізації і дозволяє повернути дорогий хромовий ангідрид у виробництво.

3. Розроблено способи утилізації шламів від регенерації електроліту хромування, що утримують шестивалентний хром, у фарбувальні пігменти лакофарбного виробництва і як каталітичну добавку у виробництво дорожнього і будівельного бітумів, які забезпечують у продукції допустимий рівень ГДК і шестивалентного хрому, як один з найнебезпечніших показників машинобудівних підприємств, і забезпечують отримання вагомого прибутку у цих виробництвах.

4. Запропоновано комплексний підхід до забезпечення екологічної безпеки процесу гальванічного хромування, який дозволяє зробити гальванічне хромування конкурентоспроможним за техніко-економічними показниками серед технологій поверхневого зміцнення деталей у машинобудуванні України.

Література

1. Соколов О.Д. Хромові покриття – сторіччя наукових досліджень у промислових технологіях. // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса. – 2012. – Вип. 42. – Т.2. – С. 520–530.
2. Воропанова Л.А., Рубановская С.Г. Использование древесных опилок для очистки сточных вод от хрома (VI) // Химическая промышленность. – 1998. – № 1. – С. 22–24.
3. Зубарева Г.И., Зубарев М.П. Очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства от хрома (VI). // Химическая промышленность. – 2000. – № 10. – С. 16–19.
4. Кравцов Е.Е., Глинина Е.Г., Балахтина Е.В., Лебедева А.П., Хаметов Р.Р., Тимошук А.В. Изучение комбинированного способа очистки растворов от хрома. // Вестник АГТУ. – 2004. – № 4. – С. 20–23.
5. Соколов А.Д., Бейзерман Я.М. Электролит хромирования // А.С. СССР № 1798385. – Оpubл. 28.02.1993. – БИ № 8.
6. Дукач Г.И., Соколов А.Д. Электролит хромирования // А.С. СССР № 1574686. – Оpubл. 30.06.1990. – БИ № 24.
7. Соколов А.Д., Филиппочев А.Н. Влияние технологических примесей в электролите на энергоёмкость и качество хромирования поршневых колец // Тракторы и сельхозмашины. – 1986. – № 4. – С. 43–45.
8. Соколов А.Д. Прочностные свойства хромовых покрытий и их влияние на износостойкость поршневых колец // Двигателестроение. – 1987. – № 8. – С. 40–42.
9. Соколов А.Д. Влияние технологических параметров хромирования поршневых колец на прочность сцепления и хрупкость покрытий // Контроль технологических параметров в гальваническом производстве / Сб. материалов семинара. – М.: МДНТП. – 1988. – С. 26–29.
10. Соколов А.Д., Бякова А.В., Горбач В.Г., Кривошеева Т.Е., Былина И.Е., Власов А.А. Исследование характеристик усталостного разрушения деталей двигателей // Двигателестроение. – 1990. – № 2. – С. 27–28.
11. Соколов О.Д. Знос поверхневого шару матеріалу крихким руйнуванням // Наукові праці ОДАХТ. – Одеса. – 1999. – Вип. 20. – С. 280–285.
12. Соколов О.Д. Оцінка зносостійкості та надійності хромових покриттів для розробки технології їх нанесення на деталі вузла тертя // Проблеми трибології (Problems of Tribology). – 2003. – №2. – С. 130–135.
13. Соколов О.Д., Маннапова О.В. Оцінка напруженого стану і руйнування гальванічних хромових покриттів поршневих кілець. // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса. – 2011. – Вип. 40. – Т. 2. – С. 379–381.
14. Соколов О.Д. Процес та обладнання для регенерації електроліту хромування та промивних вод // Інноваційні розробки ОНАХТ. – Одеса: ОНАХТ. – 2005. – С. 35–37.
15. Соколов А.Д., Клейн Л.Н., Филиппочев А.Н., Сафронов А.С. Анодно-катодное устройство // А.С. СССР № 1298264. – Оpubл. 23.03.1987. – БИ № 11.
16. Соколов А.Д. Способ и устройство для электрохимической регенерации электролитов хромирования // Информ. листок УкрНИИТИ. – № 90-077, РГАСНТИ 55.22.19. – Одесса. – 1990. – 4 с.
17. Клейн Л.Н., Соколов А.Д., Филиппочев А.Н., Мищуриц Л.Г. Устройство для регенерации электролитов // А.С. СССР № 1733514. – Оpubл. 15.05.1992. – БИ № 18.
18. Клейн Л.Н., Соколов А.Д., Филиппочев А.Н. Способ регенерации отработанных электролитов хромирования // А.С. СССР № 1801990. – Оpubл. 15.03.1993. – БИ № 10.
19. Соколов А.Д., Филиппочев А.Н. Изыскание рациональных методов регенерации электролита хромирования и промывных вод // Машины для ферм. – К., НПО НИИФерммаш. – 1993. – Вып. 6. – С. 54–57.
20. Соколов А.Д., Клейн Л.Н. Исследование способа утилизации хромсодержащих гальванических шламов в красящие пигменты лакокрасочного производства. // Машины для ферм. – К.: НПО НИИФерммаш. – 1993. – Вып. 6. – С. 58–61.
21. Соколов А.Д., Камалов Г.Л. Утилизация шламов гальванического хромирования в катализаторы окисления гудронов. // Машины для ферм. – К.: НПО НИИФерммаш. – 1994. – Вып. 7–8. – С. 66–69.
22. Соловых Е.К., Ляшенко Б.А., Соколов А.Д. Модернизация машиностроения Украины по технологиям поверхностного упрочнения // Вісник Інженерної академії України. – 2007. – № 2. – С. 112–118.
23. Соколов О.Д., Маннапова О.В., Голованов Ю.М., Казаріна Н.В., Філіппочев О.М. Техніко-економічне оцінювання триботехнічних технологій // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2008. – Вип. 50. – С. 194–201.