

На правах рукописи

Фадина Светлана Валерьевна

**МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ ПОДХОД ПРИ РАЗРАБОТКЕ
И ВЫБОРЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СОСТАВОВ РАСТВОРОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
профессор кафедры аналитической химии
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева
Винокуров Евгений Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
профессор кафедры «Технология электрохимических
производств»
Ивановского государственного химико-
технологического университета
Гришина Елена Павловна

кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры «Производство и ремонт автомобилей
и дорожных машин»
Московского автомобильно-дорожного
государственного технического университета
Одинокова Ирина Вячеславовна

Ведущая организация Вятский государственный университет, г. Киров

Защита диссертации состоится «28» ноября 2013 г., в 10⁰⁰ час. в конференц-зале
на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-
технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу 125047,
г. Москва, Миусская пл., 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «___» октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ресурсосбережение представляет собой основу концепции создания экологически безопасных, бережливых технологических процессов и является важнейшим направлением развития промышленности и, в том числе, гальванотехники. Оценки ресурсоемкости гальванического производства разнообразны, но в целом они свидетельствуют о нерациональном использовании материалов и необходимости разработки и внедрения в производство ресурсосберегающих технологий. Гальваническое производство является крупным потребителем цветных металлов и чистой воды. Безвозвратные потери металлов со стоками гальванического производства составляют значительные величины. Наибольшая часть отходов гальванического производства аккумулируется в шламах, образующихся при очистке сточных вод, состав и количество которых определяются составом и концентрацией используемых в гальваническом производстве растворов и величиной их удельного уноса.

Для уменьшения ресурсопотребления (ресурсоемкости), экологической опасности гальванического производства, концентрации загрязняющих веществ в сточных водах и нагрузки на очистные сооружения необходимо использовать низкоконцентрированные составы растворов и минимизировать их унос в промывные воды.

Таким образом, решение проблемы ресурсоемкости гальванического производства имеет важное экологическое значение. Разработка и усовершенствование методов проектирования химико-технологических систем, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду, является актуальной научно-технической задачей.

Цель работы. Разработка критериев классификации составов растворов для электроосаждения металлических покрытий по ресурсоемкости и создание методики выбора ресурсосберегающих составов растворов, позволяющих снизить водопотребление и водоотведение сточных вод.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- формирование показателей, характеризующих ресурсоемкость составов растворов для электроосаждения металлических покрытий;
- эколого-технологический анализ динамики показателей ресурсоемкости составов растворов в период с 1952 по 2011 год, таких как: концентрация осаждаемого металла, число и сумма концентраций основных компонентов составов растворов, устойчивость составов растворов;
- определение граничных значений показателей ресурсоемкости, которые в

дальнейшем служат критериями для классификации и выбора ресурсосберегающих составов растворов;

- разработка методики выбора ресурсосберегающих составов растворов;
- выявление характера влияния концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) и скорости извлечения деталей на удельный унос растворов поверхностью обрабатываемых деталей.

Научная новизна. Предложены научно-обоснованные количественные показатели и критерии классификации и выбора ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий; определены граничные значения критериев, позволяющие классифицировать составы растворов на группы: I – ресурсоемкие, II – обычные, III – ресурсосберегающие.

Установлено, что основная часть технологических растворов уносится поверхностью деталей не в виде капель, а в виде пленки, толщину которой можно уменьшить за счет снижения концентрации ПАВ и скорости извлечения детали из раствора.

Практическая значимость. Разработана методика выбора ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий. Показана возможность минимизации водопотребления за счет использования ресурсосберегающих составов растворов. Практическая значимость и реализация результатов работы подтверждаются актом об использовании результатов работы, в которых отмечено снижение концентрации тяжелых металлов в сточных водах, а также уменьшение количества образующегося шлама.

Достоверность результатов обусловлена корректным использованием теории статистического анализа, согласованностью отдельных результатов с литературными данными. Надежность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методов проведения физико-химических исследований.

Личный вклад автора заключался в участии в определении целей и задач работы (совместно с научным руководителем), проведении теоретических и экспериментальных исследований, разработке методики выбора ресурсосберегающих составов растворов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» в части п. 9 «Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий».

На защиту выносятся:

- 1) формирование показателей ресурсоемкости составов растворов для элек-

троосаждения металлических покрытий;

2) разработка количественных критериев классификации составов растворов по степени их ресурсоемкости;

3) методика выбора ресурсосберегающих составов растворов;

4) результаты исследования зависимости удельного уноса растворов от концентрации ПАВ и скорости извлечения деталей.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях и семинарах, в том числе: IV, V Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, Ивановская область, 2012, 2013), IV Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва, 2012), V Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2013).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 7 печатных работах, в том числе в 2 статьях, представленных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки для опубликования результатов диссертационных работ, и в тезисах 5 докладов международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 176 страницах и состоит из введения (5 с.), обзора литературы (53 с.), 3 экспериментальных глав (90 с.), выводов (2 с.), списка литературы из 135 наименований (15 с.), а также содержит 31 рисунок, 40 таблиц и 2 приложения (8 с.).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

Глава 1 посвящена обзору литературы, в котором проведен анализ ресурсоемкости гальванических производств, их состояния и путей образования отходов. Показано, что концентрации загрязняющих веществ в сточных водах и количество отходов определяются, прежде всего, концентрацией компонентов технологических растворов и величиной удельного уноса раствора. Установлено, что не развиты какие-либо количественные характеристики для оценки ресурсоемкости составов растворов. Решение этой задачи осуществимо, например, с использованием методов математического моделирования. Рассмотрены различные инженерно-технические решения и физико-химические факторы, снижающие удельный унос растворов поверхностью обрабатываемых деталей. Установлено, что влияние кон-

центрации ПАВ в растворах и скорости извлечения деталей на удельный унос мало изучено и носит противоречивый характер. В обзоре литературы приведены составы растворов для электроосаждения металлических покрытий, которые являются экспериментальной базой для разработки критериев ресурсоемкости.

Во **второй главе** приведены используемые в работе математические методы непараметрического и параметрического статистических анализов, а также методики физико-химических исследований (определение плотности пикнометрическим методом, вязкости с помощью вискозиметра Гепплера (Thermo Electron «Haake», тип С), поверхностного натяжения растворов методами отрыва кольца и максимального давления пузырька) и гравиметрического определения удельного уноса растворов поверхностью обрабатываемых деталей.

В качестве объекта исследования были выбраны составы растворов для электроосаждения металлических покрытий, разработанные в период с 1952 по 2011 год (выборки «1952», «1984» и «2011») и опубликованные в научной литературе и каталогах современных компаний.

Исследования влияния концентрации ПАВ и скорости извлечения деталей на удельный унос проводили в растворах (концентрации выражены в моль/л) обезжиривания ($\text{NaOH} - 0,25$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,3$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - 0,15$, Синтанол АЛМ – 0-5 г/л), никелирования ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,9$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,13$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,5$, лаурилсульфат натрия – 0-0,2 г/л), меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,8$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,8$, ОС-20 – 0-4 г/л) при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Для этих же растворов определяли физико-химические свойства: плотность, вязкость и поверхностное натяжение.

Третья глава посвящена теоретическому обоснованию и формированию показателей ресурсоемкости (концентрация электроосаждаемого металла (c_i) и сумма концентраций основных компонентов растворов ($\sum_i c_i$), число компонентов (N), устойчивость состава растворов ($\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}}$) и определению их граничных значений для классификации и выбора составов растворов; эколого-технологическому анализу изменения показателей ресурсоемкости в период с 1952 по 2011 год.

Концентрация электроосаждаемого металла (c_i , моль/л).

Эколого-технологический анализ изменения концентрации осаждаемого металла в период с 1952 до 2011 года проводили с использованием данных по составу 96 растворов. Сформулированы гипотезы:

H_0 – различия концентраций металлов в выборке «1984» и в выборке «1952» не являются статистически достоверными;

H_1 – различия концентраций металлов в выборке «1984» и в выборке «1952» являются статистически достоверными.

Аналогичные гипотезы сформулированы для выборок «2011» и «1984».

Для выявления различий в уровне концентраций использовали критерий Манна-Уитни (U). Сравнение эмпирической величины U с ее критическим значением показывает, что $U_{\text{эмп}}$ больше $U_{\text{кр}}$ и, следовательно, достоверного различия концентраций в выборках нет, т.е. принимается гипотеза H_0 .

Сравнение выборок показало, что в целом в гальванотехнике, за последние 60 лет концентрация осаждаемых металлов в технологических растворах для электроосаждения покрытий не изменилась и составляет около 1,1 моль/л.

Статистический анализ для каждого из процессов показал следующее: для растворов хромирования и цинкования уровень концентраций соответствующих металлов в выборках «1952» и «1984» статистически неразличим, так как $U_{\text{эмп}} \geq U_{\text{кр}}$. Средневзвешенная концентрация хрома в этих выборках составляет 2,77 моль/л, цинка – 1,02 моль/л. При сравнении выборок «1984» и «2011» для этих же процессов наблюдается статистически значимое различие в уровне концентраций ($U_{\text{эмп}} \leq U_{\text{кр}}$): для хрома уменьшение средней концентрации с 2,65 до 1,76 моль/л, для цинка – с 0,94 до 0,49 моль/л (рис. 1, кр. 1, Cr, Zn). В тоже время концентрация меди и олова в технологических растворах меднения и оловянирования осталась без изменения за весь рассматриваемый период: средневзвешенная концентрация меди – 0,83 моль/л, олова – 0,22 моль/л (рис. 1, кр. 1, Cu, Sn). Для процессов никелирования существенный рост концентрации никеля в технологических растворах наблюдался в период 1952 – 1984 гг. и до сегодняшнего дня достигнутая концентрация остается практически неизменной (рис. 1, кр. 1, Ni).

Таким образом, в период с 1984 по 2011 год разработаны и востребованы промышленностью ресурсосберегающие составы технологических растворов только для процессов хромирования и цинкования.

Методом параметрической статистики исследована выборка, объединяющая выборки «1952», «1984» и «2011», на соответствие закону нормального распределения. Построена гистограмма и экспериментальная плотность распределения концентраций (c_i) ионов электроосаждаемых металлов в растворах. Плотность распределения c_i имеет правостороннюю асимметрию (медианное, модальное и среднее значения c_i соответственно равны 2,0; 0,75 и 0,95, среднее квадратическое отклонение – 0,71), теоретическая кривая нормального распределения, рассчитанная по этим данным, неудовлетворительно описывает экспериментальные данные, а эмпирическое значение $\chi^2_{\text{эмп}}$ равное 172,7 больше критического ($\chi^2_{\text{кр}}(0,05; 6)=12,6$) для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы 6 (число интервалов гистограммы минус три).

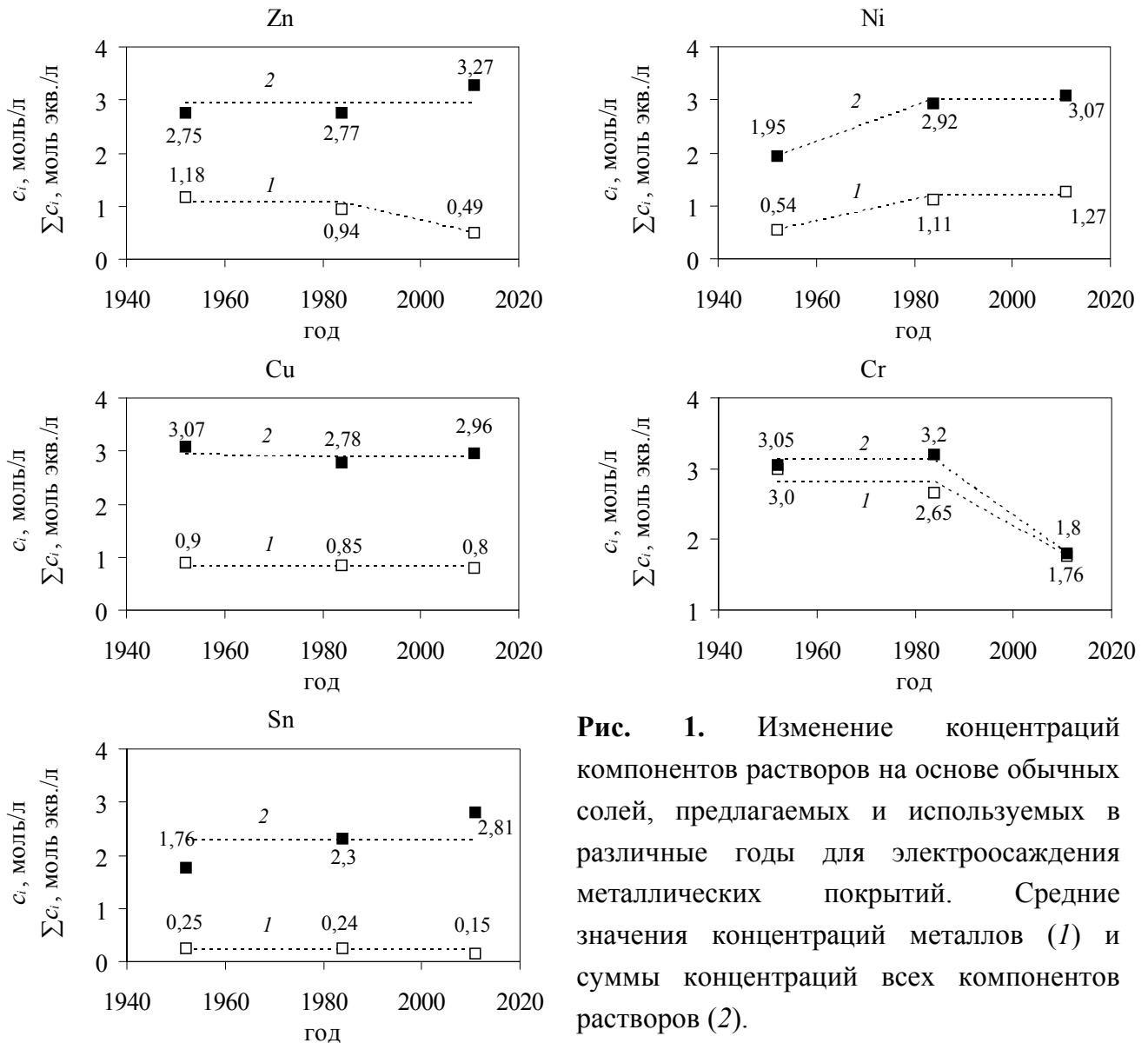


Рис. 1. Изменение концентраций компонентов растворов на основе обычных солей, предлагаемых и используемых в различные годы для электроосаждения металлических покрытий. Средние значения концентраций металлов (1) и суммы концентраций всех компонентов растворов (2).

В этом случае, использовали прием замены переменной на $\sqrt[3]{c_i}$, плотность распределения которой не имеет асимметрии (медианное, модальное и среднее значения $\sqrt[3]{c_i}$ соответственно равны 1,0, 1,0 и 0,94, среднее квадратическое отклонение – 0,24), а рассчитанная по этим данным кривая нормального распределения удовлетворительно описывает экспериментальное распределение ($\chi^2_{\text{эмп}}=8,76$ что меньше критического значения $\chi^2_{\text{кр}}(0,05; 6)=12,6$).

Граничные значения показателя c_i (моль/л) определены на основании построения доверительного интервала по Стьюденту и приведены в табл. 1. Этот показатель служит в дальнейшем одним из критериев, позволяющим классифицировать составы технологических растворов для электроосаждения металлических покрытий на ресурсосберегающие ($c_i \leq 0,71$) и ресурсоемкие ($c_i > 0,96$).

Сумма концентраций основных компонентов раствора ($\sum_i c_i$, моль экв./л).

В гальванотехнике ресурсосбережение также может быть достигнуто путем

уменьшения количества и концентрации всех используемых химических соединений. Специальные добавки, входящие в состав раствора, при расчете не учитывались, т.к. их содержание достаточно мало. В дальнейшем их наличие учтено при анализе числа компонентов раствора.

Анализ динамики суммы концентрации компонентов растворов в период с 1952 до 2011 года показал, что при сравнении выборок «1952» и «1984» для процессов цинкования, меднения и оловянирования достоверного различия суммы концентраций нет (рис. 1, кр. 2, Zn, Cu, Sn). Для сравниваемых выборок «1984» и «2011» $\sum_i c_i$ в растворах цинкования, меднения, оловянирования и никелирования осталась без изменения: средневзвешенная $\sum_i c_i$ (моль экв./л) раствора цинкования – 3,02, меднения – 3,22, оловянирования – 2,56, никелирования – 3,0 (рис. 1, кр. 2, Zn, Cu, Sn, Ni). Для растворов хромирования в выборках «1952» и «1984» средневзвешенное значение $\sum_i c_i$ составляет 3,13 моль экв./л. При сравнении выборок «1984» и «2011» наблюдается уменьшение средней $\sum_i c_i$ с 3,20 до 1,80 моль экв./л (рис. 1, кр. 2, Cr). Для процессов никелирования в выборках «1952» и «1984»: среднее значение суммы концентраций основных компонентов раствора изменилось с 1,95 до 2,92 моль экв./л, т.е. повысилось в 1,5 раза (рис. 1, кр. 2, Ni) и до сегодняшнего дня остается практически неизменной.

Таким образом, в период с 1984 по 2011 год разработаны и востребованы промышленностью ресурсосберегающие технологические растворы (по сумме концентраций основных компонентов раствора) только для процесса хромирования.

Для определения граничных значений суммы концентраций компонентов растворов исследовали объединенную выборку «1952», «1984», «2011».

В качестве переменной, соответствующей нормальному распределению, использована $\sqrt[3]{\sum_i c_i}$, плотность распределения которой не имеет асимметрии (медианное, модальное и среднее значения $\sqrt[3]{\sum_i c_i}$ близки и соответственно равны 1,3, 1,5 и 1,37, среднее квадратическое отклонение – 0,21, $\chi^2_{\text{эмп}} = 9,39$ меньше критического значения $\chi^2_{\text{кр}}(0,05; 4) = 9,5$ для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы 4).

Таким образом, определены граничные значения суммы концентраций (моль экв./л) компонентов, позволяющих классифицировать составы растворов на ресурсосберегающие ($\sum_i c_i \leq 2,3$) и ресурсоемкие ($\sum_i c_i > 2,8$) (табл. 1).

Число компонентов в составе раствора (N).

Статистический анализ с помощью методов непараметрической статистики

показал, что в период с 1952 по 2011 год разработаны ресурсоемкие по числу компонентов составы растворов. Это объясняется тем, что в последние годы возрос интерес к созданию специальных добавок для улучшения качества покрытий, их функциональных свойств и внешнего вида.

Граничные значения N для последующей классификации составов технологических растворов по ресурсоемкости приведены в табл. 1.

Стабильность состава раствора в заданных концентрационных границах в процессе эксплуатации.

В последние годы при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлических покрытий особое внимание уделяется их устойчивости.

В связи с этим, следующей задачей стало построение показателя устойчивости состава растворов для электроосаждения металлических покрытий и определение его граничных значений.

На основе теоретического анализа уравнения материального баланса гальванической ванны выявлено, что возможное число загрузок (K) пропорционально $\Delta c/c_{\text{ср}}$:

$$K \sim \left(\frac{c_{\text{max}} - c_{\text{min}}}{c_{\text{ср}}} \right) \sim \frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}}, \quad (1)$$

где c_{max} – начальная (максимальная) концентрация электроосаждаемого металла в растворе, моль/л;

c_{min} – конечная (минимальная) концентрация электроосаждаемого металла в растворе, моль/л.

Следовательно, величину $\Delta c/c_{\text{ср}}$ можно рассматривать как показатель устойчивости составов растворов для электроосаждения металлических покрытий в процессе их эксплуатации.

Для всех растворов в выборках «1952» и «1984» достоверных различий значений $\Delta c/c_{\text{ср}}$ не выявлено. Для растворов хромирования в выборках «1984» и «2011» наблюдается увеличение значений $\Delta c/c_{\text{ср}}$ с 0,13 до 0,53. Для всех остальных процессов при сравнении выборок «1984» и «2011» не наблюдается статистически значимого различия значений $\Delta c/c_{\text{ср}}$.

Для определения граничных значений $\Delta c/c_{\text{ср}}$ рассматривали объединенную выборку «1952», «1984», «2011». В качестве переменной использовали $\sqrt[3]{\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}}}$, плотность распределения которой близка к нормальному распределению, так как не имеет асимметрии (медианное, модальное и среднее значения $\sqrt[3]{\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}}}$ близки и соответственно равны 0,65, 0,55 и 0,64, среднее квадратическое отклонение – 0,14,

$\chi^2_{\text{эмп}} = 4,79$ меньше критического значения $\chi^2_{\text{кр}}(0,05; 4) = 9,5$.

Граничные значения показателя устойчивости составов растворов, который служит одним из критериев для классификации составов растворов по ресурсоемкости, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели классификации составов технологических растворов для электроосаждения покрытий

Типы составов технологических растворов для электроосаждения покрытий	c_i , моль/л	$\sum_i c_i$, моль экв./л	N	$\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}}$
Ресурсоемкие составы (Малоустойчивые) (I группа)	$c_i > 0,96$	$\sum_i c_i > 2,8$	$N \geq 6$	$\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} < 0,21$
Обычные составы (II группа)	$0,71 < c_i \leq 0,96$	$2,3 < \sum_i c_i \leq 2,8$	$3 < N \leq 5$ ($N = 4; 5$)	$0,21 \leq \frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} < 0,32$
Ресурсосберегающие составы (Устойчивые) (III группа)	$c_i \leq 0,71$	$\sum_i c_i \leq 2,3$	$N \leq 3$	$\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} \geq 0,32$

На основании полученных результатов построена математическая модель в виде системы неравенств, позволяющая выбрать наиболее ресурсосберегающий состав раствора:

$$\begin{cases} c_i \leq 0,71 \\ \sum_i c_i \leq 2,3 \\ N \leq 3 \\ \frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}} \geq 0,32 \end{cases} \quad (2)$$

Методика выбора ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий.

Описанные выше показатели ресурсоемкости составов технологических растворов могут служить критериями для их классификации и выбора ресурсосберегающих составов. В соответствии с предложенными критериями (табл. 1) проведена классификация современных составов растворов никелирования (рис. 2), не вошедших в выборку «2011», предлагаемых компанией «Тайвань Метиз Альянс» ([Электронный ресурс]: <http://www.metiz.com.tw/chemicals.htm> (дата обращения: 02.03.2013)).

Видно, что среди рассматриваемых растворов никелирования преобладают ресурсоемкие составы по концентрации ионов никеля и сумме концентраций компонентов раствора, число которых равно 6. Однако 20% анализируемых растворов никелирования являются стабильными по составу.

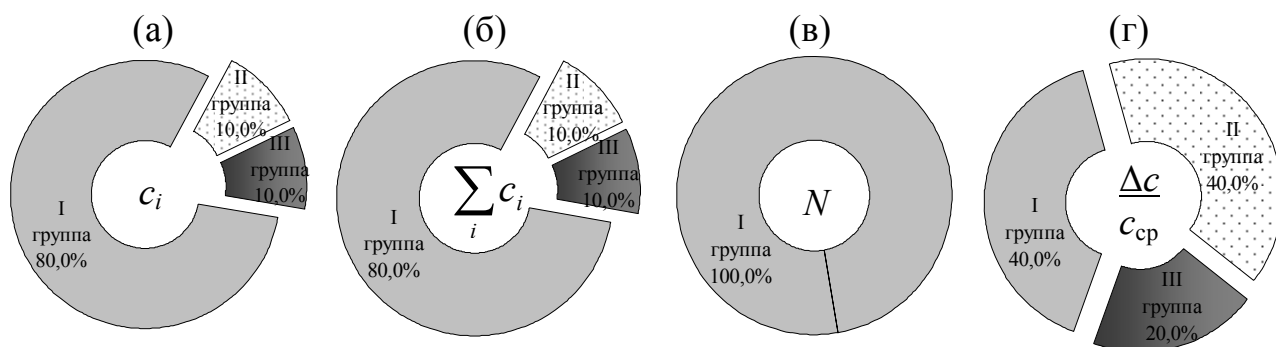


Рис. 2. Классификация выбранных составов растворов никелирования в соответствии с предложенными критериями: (а) – концентрация ионов осаждаемого металла (c_i , моль/л), (б) – сумма концентраций компонентов раствора ($\sum_i c_i$, моль экв./л), (в) – число компонентов раствора (N), (г) – устойчивость состава раствора ($\Delta c/c_{cp}$).

При выборе состава раствора необходимо использовать комплексный подход, а значит, рассматривать составы растворов с учетом всех разработанных критериев.

Методику выбора состава раствора для электроосаждения металлических покрытий можно представить в виде нескольких этапов.

Первый этап – подбор группы растворов, позволяющих получать покрытия, удовлетворяющие предъявляемым требованиям.

Второй этап – расчет показателей ресурсоемкости по каждому из критериев.

Третий этап – классификация растворов на группы (I – ресурсоемкие, II – обычные, III – ресурсосберегающие). Конкурентным составам растворов присваивают баллы (b), соответствующие номеру группы, в которую они входят по каждому из критериев:

- b_1 : концентрация ионов осаждаемого металла (c_i , моль/л);
- b_2 : сумма концентраций компонентов раствора ($\sum_i c_i$, моль экв./л);
- b_3 : число компонентов раствора (N);
- b_4 : устойчивость состава раствора ($\Delta c/c_{cp}$).

На диаграмму, состоящую из четырех взаимно перпендикулярных полуосей b_1, b_2, b_3, b_4 , наносят значения баллов и, соединив построенные точки, получают многоугольник для каждого из рассматриваемых составов растворов.

Четвертый этап – обобщенная оценка составов растворов по всем предложенным критериям и выбор ресурсосберегающего состава раствора.

Наиболее ресурсосберегающему составу раствора соответствует наибольшее значение площади многоугольника и, соответственно, обобщенного критерия (f_s):

$$f_s = \frac{S_i}{S_{\max}} = \frac{0,5 \cdot (b_1 + b_3)(b_2 + b_4)}{18}, \quad (3)$$

где S_{\max} – максимально возможная площадь, занимаемая многоугольником, соот-

ветствующим ресурсосберегающему составу раствора (для которого $b_1 = b_2 = b_3 = b_4 = 3$) (рис. 3).

Методика выбора продемонстрирована на примере растворов цинкования (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2. Классификация составов растворов цинкования по ресурсоемкости.

Усл. обозн. р-ра	Состав раствора		Бальная оценка составов растворов по соответствующим критериям:				f_S
	Наименование вещества	Концентрация, моль/л	c_i (ось b_1)	$\sum_i c_i$ (ось b_2)	N (ось b_3)	$\frac{\Delta c}{c_{cp}}$ (ось b_4)	
1	2	3	4	5	6	7	8
A	ZnCl ₂ KCl NH ₄ Cl Likonda ZnRC-1, мл/л Likonda ZnRC-2, мл/л	0,22-0,37 2,42-2,68 0,65-0,75 30-50 0,75-1,25	3	1	2	3	0,56
B	ZnSO ₄ ·7H ₂ O NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃ ЭКОМЕТ-Ц31А, мл/л ЭКОМЕТ-Ц31Б, мл/л	0,49-0,56 0,03-0,06 0,15-0,23 0,24-0,40 1,5-2,0 3,0-4,0	3	3	1	1	0,44
C	ZnSO ₄ ·7H ₂ O NH ₄ Cl H ₃ BO ₃ ЦКН-1, мл/л ЦКН-3, мл/л	0,42-0,49 0,93-1,50 0,24-0,40 0-3 25-40	3	2	2	1	0,42
D	ZnCl ₂ KCl H ₃ BO ₃ Добавка ZN-28, мл/л Добавка ZN-30, мл/л	0,44-0,59 0,40-0,67 0,40-0,56 0,5-1,0 20	3	3	2	2	0,69

Обобщенная оценка позволяет получить однозначный результат: наиболее ресурсосберегающим из рассматриваемых составов растворов цинкования является состав D. Данному составу раствора соответствует наибольшее значение критерия f_S , равное 0,69 (табл. 2) или максимальная площадь фигуры на диаграмме (рис. 3).

В случае если значение f_S и площадь фигур конкурентных составов растворов одинаковы, выбор ресурсосберегающего состава раствора остается на усмотрение лица, принимающего решение, в зависимости от степени значимости каждого критерия.

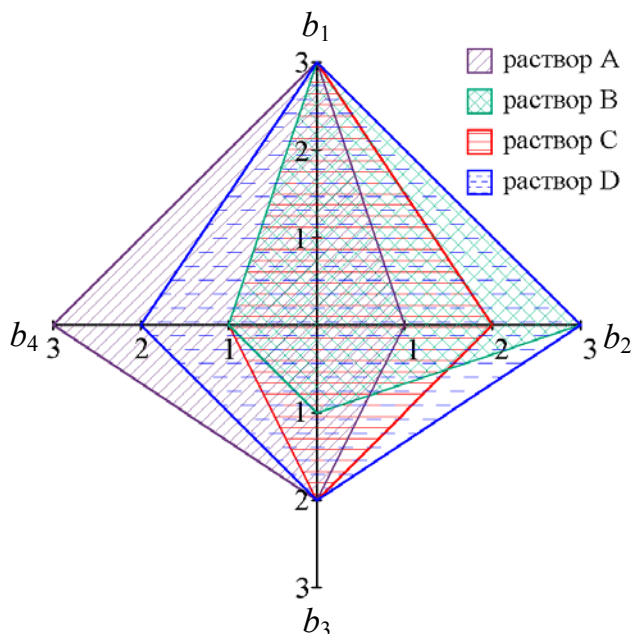


Рис. 3. Графическое определение ресурсосберегающего состава раствора для электроосаждения цинковых покрытий.

на $2,8 \text{ г/м}^2$ (25,3%), а меди – $3,1 \text{ г/м}^2$ (26,1%).

Глава 4 посвящена исследованию удельного уноса растворов, в том числе выявлению характера зависимости от концентрации ПАВ и скорости извлечения деталей из растворов.

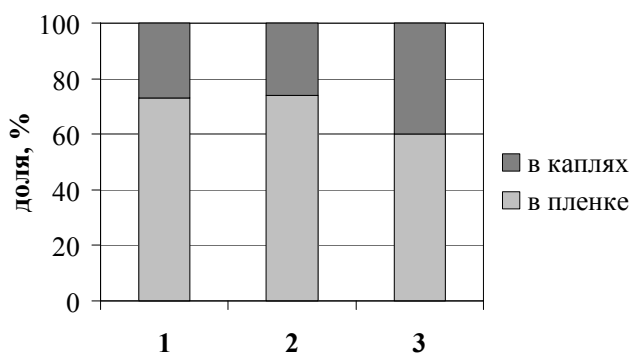


Рис. 4. Доля растворов, уносимых в виде пленки и капель: 1 – обезжиривания + Синтанол АЛМ – 4 г/л, 2 – никелирования + лаурилсульфат натрия – 0,2 г/л, 3 – меднения + ОС-20 – 2 г/л.

унос жидкости растет (рис. 5): для раствора обезжиривания с добавлением 4 г/л Синтанола АЛМ на 11% по сравнению с раствором без ПАВ; для раствора никелирования с добавлением 0,2 г/л лаурилсульфата натрия – на 14%; а для раствора меднения с добавлением 2 г/л ОС-20 – на 30%.

Эффективность методики выбора ресурсосберегающих составов растворов подтверждена расчетом удельного расхода воды на промывку деталей на примере растворов никелирования и меднения («Тайвань Метиз Альянс»). При использовании ресурсосберегающего состава раствора никелирования экономится $4,1 \text{ л/м}^2$ воды, а раствора меднения – $4,8 \text{ л/м}^2$, что составляет соответственно 24% и 14% по сравнению с ресурсоемкими составами растворов. Кроме того, возможно достичь снижения потерь электроосаждаемых металлов с промывными водами: для никеля

Экспериментально установлено, что основная часть раствора уносится не в виде капель, а в виде пленки: для обезжиривания – около 80% раствора, для никелирования – около 75%, для меднения – более 60% (рис. 4).

Таким образом, для снижения потерь компонентов раствора необходимо воздействовать на унос раствора в пленке.

Проведенные исследования показали, что во всех растворах с увеличением концентрации ПАВ удельный

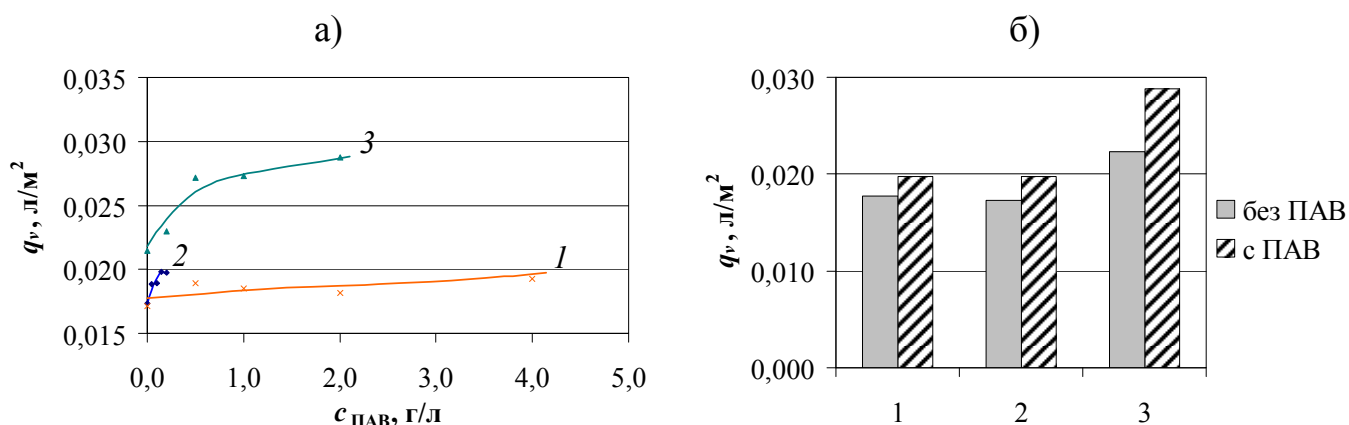


Рис. 5. Влияние концентрации ПАВ на удельный унос растворов:

а) 1 – обезжиривания + Синтанол АЛМ, 2 – никелирования + лаурилсульфат натрия, 3 – меднения + ОС-20.

б) 1 – обезжиривания без ПАВ и с Синтанолом АЛМ – 4 г/л, 2 – никелирования без ПАВ и с лаурилсульфатом натрия – 0,2 г/л, 3 – меднения без ПАВ и с ОС-20 – 2 г/л.

Рассчитана толщина пленки исследуемых растворов, захваченных поверхностью образцов, в зависимости от концентрации ПАВ (рис. 6).

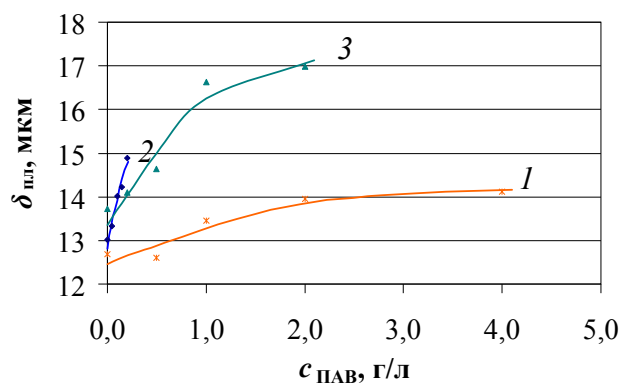


Рис. 6. Зависимость толщины пленки растворов от концентрации ПАВ: 1 – обезжиривания + Синтанол АЛМ – 0,5 г/л, 2 – никелирования + лаурилсульфат натрия – 0,2 г/л, 3 – меднения + ОС-20 – 0,4 г/л.

Рост толщины пленки раствора на поверхности детали при введении в его состав ПАВ, вероятно, связан с изменением физико-химических свойств растворов. Были определены вязкость, поверхностное натяжение (рис. 7) и плотность исследуемых растворов.

Как видно из данных, представленных на рис. 7, при введении уже небольшого количества ПАВ поверхностное натяжение резко снижается, а вязкость возрастает. При дальнейшем увеличении содержания ПАВ поверхностное натяжение растворов практически не изменяется, а их вязкость продолжает расти и вызывает увеличение толщины пленки.

Таким образом, показано, что одним из способов снижения удельного уноса раствора пленкой является использование составов растворов с низкой концентрацией ПАВ.

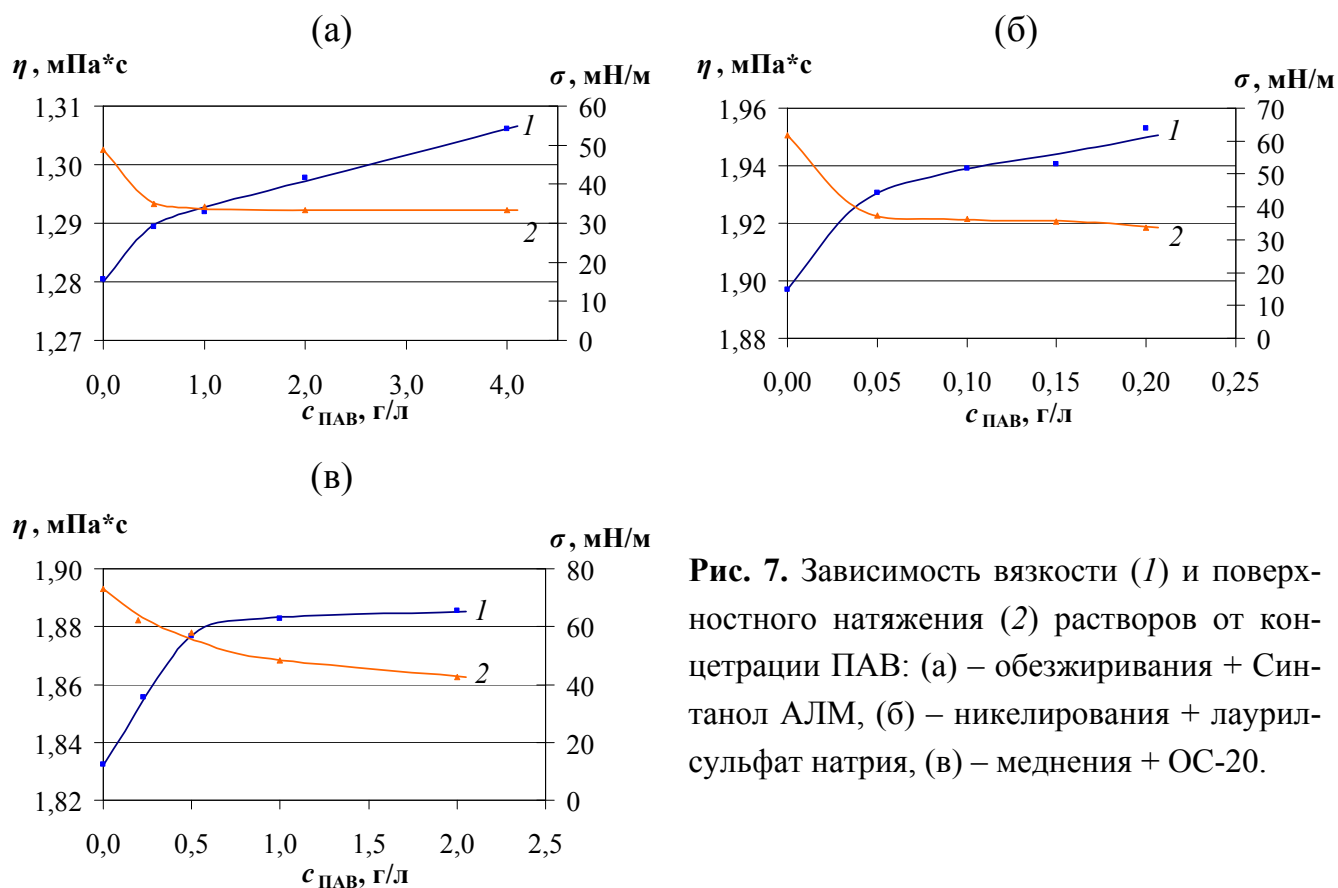


Рис. 7. Зависимость вязкости (1) и поверхностного натяжения (2) растворов от концентрации ПАВ: (а) – обезжиривания + Синтанол АЛМ, (б) – никелирования + лаурилсульфат натрия, (в) – меднения + ОС-20.

Другим способом уменьшения удельного уноса раствора в пленке является снижение скорости извлечения деталей (рис. 8).

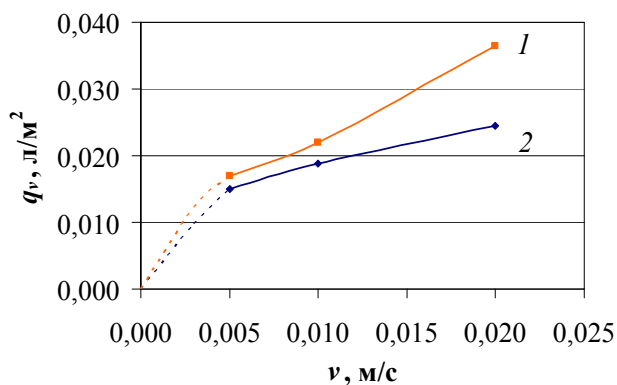


Рис. 8. Зависимость удельного уноса растворов от скорости извлечения из них образцов: 1 – никелирования + лаурилсульфат натрия – 0,05 г/л, 2 – меднения + ОС-20 – 0,2 г/л.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для уменьшения потерь тяжелых металлов и других компонентов технологических растворов в промывные воды рекомендуется отдавать предпочтение составам растворов с низкой концентрацией ПАВ, а также снижать скорость извлечения деталей из растворов во время их эксплуатации.

Показано, что снижением скорости извлечения образцов из растворов от 0,02 до 0,005 м/с можно уменьшить удельный унос раствора меднения более чем в два раза (с 0,0364 до 0,0169 л/м²), а раствора никелирования – в 1,5 раза (с 0,0244 до 0,0150 л/м²).

Таким образом, проведенные исследования показали, что для уменьшения потерь тяжелых металлов и других компонентов технологических растворов в промывные воды рекомендуется отдавать предпочтение составам растворов с низкой концентрацией ПАВ, а также снижать скорость извлечения деталей из растворов во время их эксплуатации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложены научно-обоснованные показатели ресурсоемкости и критерии классификации и выбора составов растворов для электроосаждения металлических покрытий: концентрация осаждаемого металла (c_i , моль/л), сумма концентраций компонентов раствора ($\sum_i c_i$, моль экв./л), число компонентов раствора (N), устойчивость состава раствора ($\frac{\Delta c}{c_{\text{ср}}}$).

2. Проведен эколого-технологический анализ изменения показателей ресурсоемкости составов растворов в период с 1952 по 2011 год. Показано, что за рассматриваемый период разработаны ресурсосберегающие составы растворов цинкования и хромирования.

3. Определены граничные значения критериев, позволяющие классифицировать составы растворов на три группы: I – ресурсоемкие, II – обычные, III – ресурсосберегающие.

4. На основе предложенных критериев проанализированы современные составы растворов для электроосаждения металлических покрытий. Показано, что в современных производствах преобладают ресурсоемкие составы.

5. Разработана методика выбора состава технологического раствора на основе предложенных критериев. Приведен алгоритм выбора ресурсосберегающего состава раствора на примере растворов цинкования.

6. Предложенная (разработанная) методика выбора составов растворов использована (применена) при проектировании гальванических цехов предприятий в ОАО «ГИПРОНИИАВИАПРОМ». Отмечено снижение концентрации тяжелых металлов в сточных водах, а также уменьшение количества образующегося шлама.

7. Показано, что использование растворов с низкой концентрацией ПАВ является одним из способов снижения потерь его компонентов в промывные воды поверхностью обрабатываемых деталей.

8. Установлено, что уменьшение удельного уноса растворов может быть достигнуто путем снижения скорости извлечения деталей из растворов в процессе эксплуатации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., **Фадина С.В.**, Колесников В.А. Критерий ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // Теоретич. основы химич. технол. 2012. Т. 46, № 5. С. 551-554.

2. **Фадина С.В.**, Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А. Суммарная концентрация основных компонентов растворов для электроосаждения

металлических покрытий как критерий классификации и выбора ресурсосберегающих составов растворов // Теоретич. основы химич. технол. 2013. Т. 47, № 5. С. 573-579.

3. **Фадина С.В.**, Винокуров Е.Г., Колесников В.А. Критерии классификации и выбора ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий. Экономическая оценка // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. : Тез. докл. IV Международн. научно-техн. конф. 1-5 октября 2012 г. Плес – Иваново, Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2012. С. 157-158.

4. **Фадина С.В.**, Винокуров Е.Г., Бондарь В.В., Колесников В.А. Теоретический анализ ресурсоемкости составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. : Тез. докл. IV Международн. конф. РХО им. Д.И. Менделеева – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2012. Т. 1. С. 24-25.

5. **Фадина С.В.**, Винокуров Е.Г. Компонентный состав раствора и критерий выбора ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. : Тез. докл. V Международн. научно-техн. конф. 16-20 сентября 2013 г. Плес – Иваново, Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2013. С. 185-186.

6. Бурухина Т.Ф., Невмятуллина Х.А., **Фадина С.В.**, Винокуров Е.Г. Оценка показателей материалоемкости гальванических процессов как элемент бережливого производства // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности : Тез. докл. V Международн. конф. РХО им. Д.И. Менделеева – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 59-61.

7. **Фадина С.В.**, Винокуров Е.Г. Роль ПАВ в захвате технологических растворов и ресурсосбережении при гальванохимической обработке поверхностей // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности : Тез. докл. V Международн. конф. РХО им. Д.И. Менделеева – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 149-151.