Гальваника — электролитическое осаждение тонкого слоя металла на поверхности какого-либо металлического предмета для защиты его от коррозии, повышения износоустойчивости, предохранения от цементации, в декоративных целях и т. д. Получаемые гальванические покрытия — осадки — должны быть плотными, а по структуре — мелкозернистыми. Чтобы достигнуть мелкозернистого строения осадков, необходимо выбрать соответствующие состав электролита, температурный режим и плотность тока.

Гальваническое покрытие металла - это прекрасный способ избежания многих проблем и увеличить срок службы оборудования, агрегатов и прочих устройств. Нанесение гальванических покрытий методом хромирования или никелирования требует специального производственного процесса и квалифицированного персонала.

Нанесение гальванических покрытий представляет собой электрохимический процесс, при котором происходит осаждение слоя металла на поверхности изделия. В качестве электролита используется раствор солей наносимого металла. Само изделие является катодом, анод – металлическая пластина. При прохождении тока через электролит соли металла распадаются на ионы. Положительно заряженные ионы металла направляются к катоду, в результате чего происходит электроосаждение металла.

Толщина, плотность, структура гальванических покрытий могут быть разными в зависимости от состава электролита и условий протекания процесса – температура, плотность тока. Так, например, варьируя соотношением этих двух параметров можно получить блестящее или матовое хромовое покрытие, для блестящего никелирования в электролит добавляют блескообразователи – сульфосоединения.

Декоративные покрытия имеют небольшую толщину, мелкозернистую структуру и достаточную плотность. Для обеспечения прочности сцепления покрытия с изделием необходимо проводить тщательную подготовку поверхности, которая включает механическую обработку (шлифовка и полировка), удаление окислов и обезжиривание поверхности. После нанесения покрытия изделие промывают и нейтрализуют в щелочном растворе.

***Хромирование***

Хромовые покрытия в отношении их функционального применения являются одними из наиболее универсальных. С их помощью повышают твердость и износостойкость поверхности изделий, инструмента, восстанавливают изношенные детали. Связано это с наличием на его поверхности весьма плотной пассивирующей пленки оксидной природы, которая при малейшем повреждении легко восстанавливается. Широко применяется для защиты от коррозии и с целью декоративной отделки поверхности изделий. В зависимости от режима процесса можно получить различные по свойствам покрытия.

***Цинкование***

Покрытие цинком защищает от коррозионного разрушения черные металлы не только механически, но и электрохимически. Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепежных деталей, применяются для защиты от коррозии водопроводных труб, питательных резервуаров, соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше 60-70 оС, а так же для защиты изделий из черного металла от бензина и масла и др.

***Никелирование***

Никелем покрывают изделия из стали и цветных металлов (медь и ее сплавы) для защиты их от коррозии, декоративной отделки поверхности, повышения сопротивления механическому износу и для специальных целей. Никелевые покрытия имеют высокую антикоррозионную стойкость в атмосфере, в растворах щелочей и в некоторых органических кислотах, что в значительной степени обусловлено сильно выраженной способностью никеля к пассивированию в этих средах. Никелевое покрытие хорошо полируется и может быть легко доведено до зеркального блеска.

***Химическое никелирование***

Химическое никелевое покрытие, содержащее 3-12% фосфора, по сравнению с электролитическим имеет повышенные антикоррозионную стойкость, износостойкость и твердость, особенно после термической обработки. Обладает малой пористостью. Главным достоинством процесса химического никелирования является равномерное распределение металла по поверхности рельефного изделия любого профиля.

***Оловянирование***

Основные области применения покрытий оловом — защита изделий от коррозии и обеспечение паяемости различных деталей. Этот металл устойчив в промышленной атмосфере, даже содержащей сернистые соединения, в воде, нейтральных средах. По отношению к изделиям из медных сплавов олово является анодным покрытием и защищает медь электрохимически. Оловянные покрытия чрезвычайно пластичны и легко выдерживают развальцовку, штамповку, изгибы. Покрытия имеют хорошее сцепление с основой, обеспечивают хорошую коррозионную защиту и красивый внешний вид. Свежеосажденное олово легко паяется с применением спиртоканифольных флюсов, однако через 2—3 недели его способность к пайке резко ухудшается.

***Меднение***

Медные покрытия применяют для защиты стальных изделий от цементации, для повышения электропроводности, а так же как промежуточную прослойку на изделиях из стали, цинка, цинковых и алюминиевых сплавов перед нанесением никелевого, хромового и других видов покрытий, для лучшего сцепления или повышения защитной способности. В качестве самостоятельного гальванического покрытия ни для декоративных целей, ни для защиты от коррозии, как правило, не применяется.

***Серебрение***

Серебро обладает высокой электропроводностью, отражательной способностью и химической устойчивостью, особенно в условиях действия щелочных растворов и большинства органических кислот. Поэтому, покрытия серебром получило применение, главным образом для улучшения электропроводящих свойств поверхности токонесущих деталей, придания поверхности высоких оптических свойств, для защиты химической аппаратуры и приборов от коррозии под действием щелочей и органических кислот, а так же с декоративной целью.

**Наиболее распространены цинкование и меднение**

Цинковые покрытия широко применяются для защиты изделий из черных металлов от коррозии в различных климатических зонах и в атмосфере, загрязненной промышленными газами, для защиты от непосредственного влияния пресной воды и от коррозионного воздействия керосина, бензина и других нефтяных продуктов и масел. В среде, насыщенной морскими испарениями, покрытия цинком не стойки.

Медные покрытия чаще всего применяют для экономии никеля как подслой при никелировании и хромировании. Вследствие промежуточного покрытия стали и чугуна медью достигается лучшее сцепление между основным металлом и металлом покрытия и уменьшается вредное влияние водорода. Медные покрытия широко применяются также для местной защиты при цементации и в гальванопластике. Медные покрытия хорошо полируются, что имеет значение при декоративно-защитных покрытиях. Хорошо оснащенные гальванические цехи имеются почти на всех машиностроительных и металлообрабатывающих заводах.

Каждый технологический процесс гальванического нанесения металлических покрытий состоит из ряда отдельных операций, которые можно разделить на 3 группы:

1.Подготовительные работы. Их цель - подготовка мет(его поверхности) для нанесения покрытия гальваническим путем. На этой стадии технологического процесса проводится шлифование, обезжиривание и травление.

2.Основной процесс, цель которого заключается в образовании соответствующего металлического покрытия с помощью гальванического метода.

3.Отделочные операции. Они применяются для облагораживания и защиты гальванических покрытий. Наиболее часто для этих целей применяют пассивирование, окраску, лакирование и полирование

***Влияние гальванических производств на окружающую среду***

Из большого объема промышленных выбросов, попадающих в окружающую среду, на машиностроение приходится лишь незначительная его часть - 1-2%. В этот объем входят и выбросы предприятий военно-ориентированных отраслей, оборонной промышленности, являющейся значительной составной частью машиностроительного комплекса. Однако на машиностроительных предприятиях имеются основные и обеспечивающие технологические процессы производства с весьма высоким уровнем загрязнения окружающей среды. К ним относятся: внутризаводское энергетическое производство и другие процессы, связанные во сжиганием топлива; литейное производство; металлообработка конструкций и отдельных деталей; сварочное производство; гальваническое производство; лакокрасочное производство.

По уровню загрязнения окружающей среды районы гальванических и красильных цехов как машиностроительных в целом, так и оборонных предприятий сопоставимы с такими крупнейшими источниками экологической опасности, как химическая промышленность; литейное производство сравнимо с металлургией; территории заводских котельных - с районами ТЭС, которые относятся к числу основных загрязнителей.

Таким образом, машиностроительный комплекс в целом и производства оборонных отраслей промышленности, как его неотъемлемая часть, являются потенциальными загрязнителями окружающей среды: воздушного пространства; поверхностных водоисточников; почвы

Экологическая безопасность атмосферы, минимизация выбросов загрязняющих веществ может быть обеспечена применением методов обезвреживания загрязнителей или использованием безотходных технологий, а также разработка очистных сооружений.

***Утилизация гальванических отходов как гигиеническая проблема***

Проблемой мирового масштаба является охрана окружающей среды от загрязнения токсичными промышленными отходами. К таким относятся те из них, которые при прямом или опосредствованном контакте с организмом человека способны оказывать прямое или отдаленное токсическое воздействие или же повлиять на условия проживания людей и окружающую среду. Это объясняется тем, что промышленные отходы, являясь вторичным продуктом производства, обогащены токсичными компонентами как органического, так и неорганического характера.

В мировой практике накоплен значительный опыт по вопросам предотвращения неблагоприятного их воздействия на окружающую среду. К таким мероприятиям относятся их захоронение на полигонах, а также использование в качестве вторичного сырья в народном хозяйстве, в частности, в стройиндустрии.

Захоронение определенных видов отходов на полигонах является невыгодным в экономическом отношении из-за занятия пахотных и других угодий, а также сооружения дорогостоящих специальных полигонов. Захоронение отходов небезопасно и с точки зрения охраны окружающей среды, поскольку отходы, являясь продуктами с токсичными свойствами и нестабильного химического характера, могут мигрировать в виде летучих компонентов в воздушную среду или же в форме растворимых соединений переходить в грунтовые воды, а затем ассимилироваться в растениях и попадать в корм животных и в пищу людям.

Более перспективным является путь утилизации ряда отходов в строительстве, а также их использование в качестве полупродуктов в промышленности. В настоящее время около 25 % производимых в нашей стране химических отходов используется повторно. Во многих странах мира накоплен опыт по рециркуляции металлов, содержащихся в отходах, к которым, в частности, относятся и отходы гальванических производств. Например, в ФРГ повторное использование железа достигает 38%, олово – 34 % и цинка – 33 %; в США – меди – 43 %; в Великобритании – свинца – 60 % и алюминия – 33 %. Тем не менее, следует отметить, что процессы рециркуляции металлов из отходов экономически выгодны в тех случаях, когда их концентрация достаточно высока, а технология рециркуляции малоэнергоемка. Гальванические отходы, как правило, содержат относительно невысокие концентрации цветных ценных металлов. Кроме того, форма их нахождения в составе гальванических отходов и близость их химических свойств требуют понимания специальных химических методов выделения. Поэтому рециркуляция металлов из гальванических отходов является экономически не выгодным мероприятием. Единственным, перспективным, получившим развитие в других странах способом утилизации гальванических отходов, является их применение в качестве добавок в различных строительных материалах. С одной стороны, по данным отечественных и зарубежных исследователей, добавки гальванических отходов в строительных материалах улучшают эксплуатационно-технические качества последних, - с другой, не требуют экономических затрат на мероприятия, направленные на предотвращение их неблагоприятного воздействия на окружающую среду. Однако при этом следует отметить, что утилизация гальванических отходов в строительные материалы требует санитарно-гигиенической оценки как самих гальванических отходов, так и материалов с их добавками. Это объясняется тем, что гальванические отходы включают в своем составе катионы биологически активных металлов, состав которых, в зависимости от производства, весьма неоднородный.

Исходя из технологических процессов разных гальванических производств (линия цинкования, никелирования, хромирования, аножирования и др.), основными наиболее опасными ингредиентами гальванических отходов являются цинк, никель, хром, олово, висмут, свинец, кадмий, ртуть, железо, медь и др. В отходах разных производств, изученных нами, концентрации тяжелых металлов (ТМ) заметно колебались: цинк – 100-5740, никель – 2-200, хром – 50-5020, свинец – 137-600, медь – 500-5600, кобальт – 8-30, олово – до 72600, висмут – около 100, кадмий – около 54, ртуть – около 0,01, железо – около 1100, сурьма – около 200 мг/кг.

В связи с разнообразием химических элементов, обнаруживаемых в гальванических отходах производств разных отраслей промышленности (металлургическая, станкостроительная, химическая, электронная и др.) возникает гигиеническая проблема обращения с ними с целью предупреждения влияния их агентов на окружающую среду и здоровье населения.

Значительные концентрации тяжелых металлов могут вызывать ишемическую болезнь сердца и выступать в качестве возможных химических канцерогенов от их воздействия возникает бронхиальная астма, различные заболевания крови. Особой опасностью для здоровья человека обладает свинец. Он вызывает нейротоксичное действие, хроническую нефропатию, сердечно-сосудистые заболевания, а совместное его воздействие с кадмием приводит к врожденным аномалиям развития новорожденных детей.

Соединения тяжелых металлов, в частности свинца и ртути, даже в относительно небольших концентрациях вызывают изменения функций метаболизма и структуры ряда органов и систем, определяют более высокий уровень заболеваемости. Установлено влияние свинца, цинка и меди на периферическую нервную проводимость. Соединения хрома вызывают экзему, прободение носовой перегородки, рак кожи, патологические изменения в почках и др. Опасными для здоровья населения являются и другие тяжелые металлы, вызывающие как специфическое, так и неспецифическое воздействие на организм. Следует отметить, что комплексное воздействие на человека многих ТМ до сих пор многопланово не изучено. Следовательно, значительные концентрации ТМ могут оказывать отрицательное воздействие на организм человека. Степень такого воздействия в определенной мере зависит от физико-химических свойств этих элементов от формы их нахождения в составе соединений, концентраций, от сопротивляемости организма к их воздействию и др.

Учитывая то, что тяжелые металлы находятся в гальванических отходах преимущественно в связанном состоянии, такие отходы в основном относятся к III или IV классу опасности. С учетом вышеизложенного определяется их способ утилизации.

Следует отметить, что проблема обращения, в том числе и утилизации отходов гальванических производств в стране, пока стоит не на должном научно-техническом уровне. В одних случаях они используются в качестве добавок при изготовлении строительных материалов (железобетонные блоки и плиты, кирпич и др.), в других – вывозятся на полигоны ТБО, в-третьих – накапливаются в емкостях на территории промышленных предприятий и т.д. С нашей точки зрения, наиболее рациональным путем их утилизации является использование этих отходов для изготовления строительных материалов, конечно с обязательным гигиеническим исследованием их и особенно строительных материалов, изготовленных на их основе. При этом проверяется возможность десорбции отдельных ингредиентов в атмосферный воздух, элюирование их в водные растворы (имитация поступления ингредиентов с атмосферными осадками и «кислотными дождями» и др.).

С целью предупреждения возможного поступления ингредиентов отходов гальванических производств на территорию предприятий и окружающую их среду необходимо постоянно соблюдать санитарно-гигиенические требования к их хранению, транспортированию, обработке и утилизации. Прежде всего, на предприятии должен быть налажен точный учет накапливаемых отходов. Хранение и транспортировка их должна быть в специально подготовленном для этих целей емкостях и транспорте. В районе размещения таких цехов, а также в санитарно-защитной зоне, а при необходимости и за ее пределами должен постоянно вестись санитарный контроль за состоянием почвы и смежные с ней сред.

Исходя из вышеизложенных материалов, можно сделать следующие выводы:

В отходах гальванических производств концентрации тяжелых металлов могут достигать: цинка – до 5740, никеля – до 200, хрома – до 5000, свинца – до 600, меди – до 5600, кобальта – до 30, кадмия – до 54, сурьма – до 200 мг/кг. В основном они находятся в соединениях в связанном состоянии.

Перспективным способом предотвращения загрязнения окружающей среды и отрицательного влияния ингредиентов гальванических отходов на здоровье населения является утилизация этих отходов в народном хозяйстве, главным образом для изготовления кирпича, бетонных строительных конструкций и др. Оптимальные варианты использования таких отходов определяются путем проведения специальных гигиенических исследований.

***Загрязнение природных вод***

Среди загрязнения различных видов окружающей среды, химическое загрязнение природных вод имеет особое значение. Всякий водоем или водный источник связан с окружающей его внешней средой. На него оказывают влияние условия формирования поверхностного или подземного водного стока, разнообразные природные явления, индустрия, промышленное и коммунальное строительство, транспорт, хозяйственная и бытовая деятельность человека. Последствием этих влияний является привнесение в водную среду новых, несвойственных ей веществ - загрязнителей, ухудшающих качество воды.

Загрязнения, поступающие в водную среду, классифицируют по-разному, в зависимости от подходов, критериев и задач. Так, обычно выделяют химическое, физическое и биологические загрязнения.

Химическое загрязнение представляет собой изменение естественных химических свойств воды за счет увеличения содержания в ней вредных примесей как неорганической (минеральные соли, кислоты, щелочи, глинистые частицы), так и органической природы (нефть и нефтепродукты, органические остатки, поверхностно-активные вещества, пестициды).

Основными неорганическими (минеральными) загрязнителями пресных и морских вод являются разнообразные химические соединения, токсичные для обитателей водной среды. Это соединения мышьяка, свинца, кадмия, ртути, хрома, меди, фтора, а также цианидные соединения. Большинство из них попадает в воду в результате человеческой деятельности. Тяжелые металлы поглощаются фитопланктоном, а затем передаются по пищевой цепи более высокоорганизованным организмам.

Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди, 3,3 тысяч тонн цинка, десятки тысяч тонн кислот и щелочей. Помимо указанных потерь соединения меди и цинка, выносимые сточными водами из очистных сооружений гальванического производства, оказывают весьма вредное влияние на экосистему.

Отходы, содержащие ртуть, свинец, медь локализованы в отдельных районах у берегов, однако некоторая их часть выносится далеко за пределы территориальных вод.

Установлено, что соединения меди и цинка даже при малых концентрациях (0,001 г/л) тормозят развитие, а при больших (более 0,004 г/л) вызывают токсическое воздействие на водную фауну.

*Источники и виды загрязнителей окружающей среды, характерные для данного производства*

Для нужд технологии очистки сточных вод гальвано технологические операции чаще всего классифицируют, исходя из реакций и химического состава электролитов, служащих источником образования сточных вод. Гальванические операции делятся на 4 группы в соответствии с 4 видами сточных вод:

1.Операции, при которых образуются растворы или промывные воды, содержащие цианистые соединения: к ним относятся основные процессы электрохимического выделения металла из их цианистых, а также операции промывки после этих растворов.

2.Операции, при которых растворы или промывные воды содержат хромистые соединения: к ним относятся процессы хромирования, хромистой пассивации и операции промывки после этих растворов.

3.Операции, при которых растворы и промывные воды не содержат упомянутых соединений: к ним относятся некоторые вспомогательные работы (обезжиривание, травление), основные процессы и отделочные работы.

4.Операции, при которых образуются растворы или промывные воды, содержащие ионы тяжелых металлов (в частности, ионы никеля и меди): к ним относятся основные процессы электрохимического выделения металла, а также операции промывки после этих растворов.

Исходя из приведенной классификации наши сточные воды, анализируя их состав, можно отнести к сточным водам, содержащим ИТМ. Чтобы определить источники загрязнения сточных вод разделим все сточные воды на концентрированные и разбавленные. Под концентрированными сточными водами будем понимать отработанные технологические растворы ванн или промывные воды отдельной технологической операции с высокой концентрацией загрязнителей. Эти воды образуются периодически, при смене отработанных технологических растворов на свежие. Под разбавленными сточными водами будем понимать воды, которые образуются при межоперационной промывке, проводимой с целью сохранения химического состава и чистоты электролитических растворов, применяемых в отдельных операциях.

*Методы очистки сточных вод и системы водообеспечения*

## Химические методы очистки сточных вод

Химические методы очистки сточных вод гальванических отделений основаны на применении химических реакций, в результате которых загрязнения, содержащиеся в сточных водах, превращаются в соединения, безопасные для потребителя, или легко выделяются в виде осадков. Очистка сточных вод гальванического производства от ИТМ происходит в 2 стадии:

1. Образование труднорастворимых соединений.
2. Выделение этих соединений в осадок.

Нейтрализация ионов тяжелых металлов осуществляется при добавлении в сточные воды растворимых в воде щелочных реагентов. ИТМ при нейтрализации превращаются в труднорастворимые гидроксиды, которые выпадают в осадок.

Процесс идет в соответствии с реакцией:

Cu2+ + 2OH- = Cu(OH)2; (a)

Ni2+ + 2OH- = Ni(OH)2. (б)

Для лучшей и более полной и быстрой коагуляции гидроксидов используют флокулянт (полиакриламид).

Сточные воды подпадают в нейтрализатор 1, для образования нерастворимых гидроксидов. После нейтрализации стоки направляются в отстойник 3, куда подается флокулянт. Из отстойника шлам попадает в шламонакопитель 4, откуда подается на обезвоживание 5. Обезвоживание проводится в вакуум-фильтрах, фильтр-прессах и центрифугах.

Вышеописанный метод (реагентный) в настоящее время получил наибольшее распространение в отечественной практике обезвреживания сточных вод гальванических цехов. Основное его достоинство - крайне низкая чувствительность к исходному содержанию загрязнений, а основной недостаток - высокое остаточное солесодержание очищенной воды. Это вызывает необходимость в доочистке.

1

2

3

4

5

**щелочь**

**шлам**

1. Нейтрализатор
2. Флокулянт
3. Отстойник
4. Шламонакопитель
5. Обезвоживание

Рис 6.

## 2. Ионообменный метод

Гетерогенный ионный обмен или ионообменная сорбция - это процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы - ионита. Очистка сточных вод методом ионного обмена позволяет извлекать и утилизировать ценные примеси (для нашего случая это медь и никель), очищать воду до ПДК с последующим ее использованием в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Принципиальная схема установки для очистки сточных вод гальванического производства показана на рис. 7.

2 3 4 5 6

1

8

7 7 7

1 – емкость усреднения состава

2 – гравийный фильтр

3 – аппарат с активированным углем

4 - катионообменник

5,6 - анионообменники

7 - сборник чистой воды для промывки колонн

8 - усреднитель

*Рис. 7 Схема ионообменной установки для очистки цианистых сточных вод*

Стоки из емкости 1 для усреднения состава и частичного отделения механических примесей направляются в усреднитель 8.

Из аппарата 8 стоки насосом подаются в песчано - гравийный фильтр 2 для очистки от механических примесей. Скорость движения жидкости, отнесенная к поперечному сечению фильтра, 5-7 м/ч. Следующая ступень - очистка активированным углем в аппарате 3 от маслопродуктов, ПАВ, биологических примесей и т.д.

Отфильтрованная вода направляется в катионообменник 4, заполненный смолой КУ-1. Линейная скорость движения жидкости в этом аппарате достигает 10-20 м/ч. По достижении на выходе концентрации сорбируемых ионов 0,02-0,03 мг.экв/л катионит подвергается регенерации.

Освобожденная от катионов вода поступает в анионообменники 5 и 6, заполненные смолами АВ-17-8, АН-221 и др. При содержании сорбируемых анионов на выходе из аппарата 0,05-0,1 мг/л анионит регенерируют.

Сточные воды направляются на производство (в систему оборотного водоснабжения), а промывные - в сборники концентратов для химического обезвреживания и, в нашем случаи, для извлечения меди и никеля.

Главный недостаток технологии ионного обмена состоит в том, что для выделения из воды элементов или солей необходимы регенерирующие кислоты или щелочи, которые впоследствии в виде солей поступают в окружающую среду, вызывая вторичное загрязнение последней.

3 Другие методы очистки

К числу таких методов можно отнести следующие 2 метода – сорбционный метод и мембранная технология.

Сорбционный метод используется как для обезвреживания сточных вод, так и для очистки электролитов в гальванических ваннах от органических веществ.

При фильтрации сточных вод через сорбент (активированный уголь, циолит) на его поверхности сорбируются ИТМ. Сорбент после определенного времени использования необходимо регенерировать. Очистка сточных вод производится на гранулированных адсорберах с полотым, взрыхленном и псевдосжиженным слоем. Также применяются аппараты на пылевидных сорбентах либо с перемешиванием воздуха, либо намывные фильтры.

Преимуществом данного метода является отсутствие вторичных загрязнений, возможность рекуперации собранных веществ и высокая, до 95%, степень очистки, а недостатком – значительная стоимость сорбентов и необходимость узла регенерации.

Мембранная же технология основана на применении мембран, которые способны задерживать практически все многовалентные катионы. Для удаления ионов никеля и меди может применяться гиперфильтрация (обратный осмос). Процесс гиперфильтрации состоит в отделении воды от ИТМ через полупроницаемую мембрану. Диаметр пор такой мембраны составляет 0,001 мкм. Вода подается под давлением 60 – 100 атм. Гиперфильтр задерживает 50-70 % примесей. Поэтому применение мембран для очистки промывных сточных вод и регенерации электролитов представляется наиболее перспективным.