



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - MATERIALS SCIENCE COMMITTEE
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Minimalizacja odpadów w operacji chromowania elektrolitycznego metali jako części składowej procesu nakładania powłok chromowych

R. Nowosielski, M. Spilka

Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych,
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska

W pracy analizowano ilości i jakości odpadów powstających podczas stosowanych obecnie operacji chromowania w procesach galwanotechnicznych oraz zaproponowano alternatywne rozwiązania małodopadowe, korzystne zarówno pod względem ekologicznym, jak i ekonomicznym.

1. WSTĘP

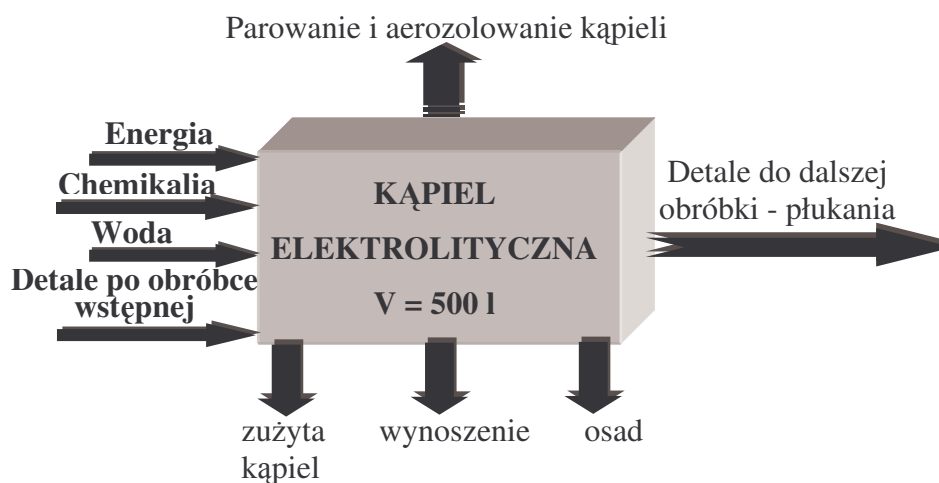
Typowy proces nakładania powłok galwanicznych składa się z trzech podstawowych powtarzających się operacji i czynności, takich jak: przygotowanie powierzchni detali, właściwa obróbka elektrochemiczna, operacja płukania. W niniejszym opracowaniu poddano dokładnej analizie operację chromowania elektrolitycznego metali (rys.1).

Procesy nakładania powłok galwanicznych stanowią poważne niebezpieczeństwo zanieczyszczenia środowiska, gdyż powodują powstawanie znacznych ilości zanieczyszczeń lotnych, ciekłych i stałych, które są odprowadzane do atmosfery, wód i ziemi [1].

We właściwej obróbce elektrochemicznej występują trzy zasadnicze strumienie odpadów związane z parowaniem elektrolitu, wynoszeniem elektrolitu na detalach przechodzących do płukania oraz odpady związane z okresową wymianą elektrolitu z powodu utraty odpowiednich własności. Ze względu na ich wysoce negatywny wpływ na środowisko naturalne, konieczne jest poszukiwanie i wdrażanie rozwiązań technologicznych, powodujących zmniejszenie ilości powstających odpadów, a zarazem pozwalających na uzyskanie określonych efektów ekonomicznych [2]. Stanowi to element koncepcji technologii zrównoważonej, która odznacza się tym, że m.in. racjonalnie wykorzystuje źródła energii, korzystając w możliwie największym stopniu ze źródeł energii odnawialnej; angażuje możliwie najmniej zasobów na jednostkę produktu, zwłaszcza w odniesieniu do zasobów nieodnawialnych; wykorzystuje w jak największym stopniu zasoby odnawialne; eliminuje stosowanie toksycznych substancji chemicznych, które powodują niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzkiego i środowiska; eliminuje (ogranicza) powstawanie odpadów; odznacza się wysoką rentownością, a także jest bezpieczna dla pracowników oraz okolicznej ludności [3].

W przypadku analizy właściwej obróbki elektrochemicznej głównymi czynnikami mającymi wpływ na likwidację lub minimalizację strumieni odpadów, są: wydłużenie czasu

funkcjonowania elektrolitu, minimalizacja stężenia elektrolitu, ograniczenie parowania i aerzolowania elektrolitu, analiza składu chemicznego, odpowiednie układy zawieszkowe [4].



Rys.1. Schemat materiałów wejściowych i odpadów z operacji obróbki elektrochemicznej

2. ANALIZA OPERACJI CHROMOWANIA

Zgodnie z zasadami czystszej produkcji minimalizacja odpadów u źródła ich powstania obniża koszty produkcyjne, jak też obniżanie kosztów poprzez oszczędne gospodarowanie zasobami prowadzi do minimalizacji odpadów [5-7]. W celu wykazania tej zasady poddano analizie symulowaną operację chromowania, zatem wszystkie analizowane dane i symulowane wartości są próbą ich oszacowania i przybliżenia do rzeczywistości.

Dla przeprowadzenia symulowanej analizy operacji chromowania założono:

- kąpiel elektrolityczna – roztwór trójtlenku chromu CrO_3 ,
- program produkcji – obróbka powierzchni detali – $9200 \text{ m}^2/\text{rok}$,
- linia produkcyjna – czas pracy – 2 zmiany – 16 godzin/dobę,
- pojemność wanny do chromowania ~ 500 l,
- powierzchnia kąpeli w wannie – $0,24 \text{ m}^2$,
- temperatura kąpeli – $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Opierając się na wyżej wymienionych założeniach można obliczyć ilość powstających odpadów oraz koszty związane z operacją chromowania:

▪ ilość ścieków

Zakładając, że w polskich warunkach elektrolit jest wymieniany raz na dwa miesiące to ilość powstających w ten sposób ścieków można ocenić na poziomie około 3000 l bardzo niebezpiecznych odpadów rocznie.

▪ straty związane z wynoszeniem elektrolitu na detalach

Przyjmując, że dla detali o średnio skomplikowanym kształcie ilość wynoszonego elektrolitu wynosi około 100 cm^3 z 1 m^2 powierzchni przybliżona liczba strat wynosi 920 l elektrolitu/rok.

Kontynuując analizę założonego procesu można ocenić ilość strat CrO_3 po 450 godzinach pracy (które należy na bieżąco uzupełniać) jakie dokonują się na skutek procesu bez odzysku.

Według założeń wynikają następujące parametry technologiczne:

- stężenie elektrolitu – 150 g/l,
- całkowita ilość CrO_3 – 75000 g,
- czas pracy – 450 h,
- wynoszenie ~ 0,19 l/h, co daje 28 g/godzinę (przy założeniu ciągłego uzupełniania strat),
- powierzchnia łączna obrabianych elementów – 1,9 m²/h.

Zakłada się warunki idealne, w których stężenie składnika będzie takie samo w całej objętości wanny. Po 450 godzinach pracy przy wynoszeniu około 28 g/h straty wynoszą 12600 g CrO_3 , jeżeli wynoszenie będzie wynosiło około 1 litr w ciągu godziny, po 450 godzinach straty będą wynosiły 67500 g.

▪ **ilość powstającego osadu**

Ilość osadu powstającego w wyniku wynoszenia obliczono na poziomie 191,82 kg suchej masy. Biorąc pod uwagę uwodnienie po prasie filtracyjnej uzyskuje się 762,28 kg osadu o uwodnieniu 75 %. Obliczając suchą masę osadu, który powstanie podczas wymiany kąpieli otrzymuje się 625,5 kg/rok. W przeliczeniu na osad o wilgotności 75 % po prasie filtracyjnej wynosi 2500 kg $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kg/rok.

▪ **parowanie i aerozolowanie elektrolitu**

W warunkach technologicznych parowanie i aerozolowanie elektrolitu uzależnione jest od wielu czynników i może mieścić się w granicach od 1-20 l/h. Dla rozpatrywanego przypadku można w przybliżeniu określić parowanie na poziomie około 1 l/h, stąd uzyska się 4800 l/rok. W tak obliczonej wartości znajdują się związki chromu (Cr^{+6}), które występują jako składnik kąpieli. Ulegają one aerozolowaniu przedostając się najczęściej w przestrzeń hali i dalej zanieczyszczając powietrze. Do atmosfery rocznie przedostaje się około 1,6 kg związków chromu. Biorąc pod uwagę ilość odparowanego elektrolitu można stwierdzić, że średnio na jeden litr przypada 0,3 g Cr^{+6} traconego na skutek aerozolowania.

▪ **koszt kąpieli wysokostężeniowej do chromowania**

Skład 500 litrów kąpieli jest następujący:

- | | | |
|---|---|------------|
| – 75000 g CrO_3 – 3075 zł | } | 3265,76 zł |
| – 500 g H_2SO_4 – 14 zł | | |
| – 491 l wody zdemineralizowanej – 176,76 zł | | |

▪ **koszty związane ze stratą składników na skutek wynoszenia**

Wynoszenie w ciągu całego roku obliczono na poziomie 920 l/rok. W tej ilości elektrolitu z kąpieli zostanie wyniesionych około 135000 g/rok CrO_3 , które trzeba uzupełnić, a co wiąże się z kosztami na poziomie około 5535 zł/rok.

▪ **koszty strat na skutek parowania i aerozolowania**

Na skutek procesu do atmosfery w ciągu roku przedostanie się około 1600 g CrO_3 , co daje straty na poziomie 65,6 zł/rok.

▪ **koszt neutralizacji kąpieli wysokostężeniowej**

Proces neutralizacji zużytej kąpieli do chromowania polega na dozowaniu w pierwszej fazie roztworu kwasu siarkowego do pH = 2. Następnie przeprowadza się redukcję chromu przez dozowanie roztworu pirosiarczynu sodowego. Po zredukowaniu Cr^{+6} do Cr^{+3} przeprowadza się proces neutralizacji wodorotlenkiem sodu (druga faza neutralizacji), w wyniku której ze 100 g bezwodnika kwasu chromowego powstanie 424 g osadów ponutralizacyjnych w postaci $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Po przeprowadzonej reakcji powstanie 318000 g osadów poneutralizacyjnych. Biorąc pod uwagę 75 % uwodnienie osadu uzyska się 2,34 Mg osadów poneutralizacyjnych. Po zsumowaniu koszt neutralizacji 3000 l kąpieli wynosi 46764 zł/rok.

▪ **opłata za składowanie osadu po neutralizacji**

Obliczona opłata za składowanie osadu po neutralizacji kształtuje się na poziomie około 26,98 zł/rok.

Zatem suma wydatków na obróbkę i opłaty za składowanie wynosi 46790,98 zł/rok.

▪ **opłata za składowanie zużytych kąpieli bez neutralizacji** – jest to wydatek rzędu 69,83 zł/rok.

▪ **koszt energii elektrycznej**

- koszt energii potrzebnej do ogrzania 500 l kąpieli do temperatury 50 °C wynosi 1644 zł/rok

- koszt energii potrzebnej do utrzymywania temperatury kąpieli na określonym poziomie to 9072 zł/rok.

Całkowity koszt energii zużytej na ogrzanie kąpieli w operacji chromowania wynosi 10716 zł.

3. PROPOZYCJA I ANALIZA CZYSTSZEJ OPERACJI CHROMOWANIA

Głównym sposobem na ograniczenie odpadów powstających podczas operacji chromowania jest wydłużenie czasu pracy kąpieli. Można to osiągnąć poprzez:

▪ **zastosowanie kąpieli niskostężeniowej do chromowania bez obniżenia jakości uzyskanych powłok**

Skład 500 l kąpieli o stężeniu 80 g/l CrO_3 jest następujący:

- | | |
|---|--------------|
| - 40000 g CrO_3 - 1640 zł | } 1823,36 zł |
| - 250 g H_2SO_4 - 3,36 zł | |
| - 500 l wody zdemineralizowanej - 180 zł | |

▪ **zastosowanie bezpośredniego odzysku elektrolitu**

Bezpośredni odzysk wynoszonego elektrolitu polega na połączeniu wanny z płuczką, w której następuje opłukiwanie elementów bezpośrednio po wyjęciu ich z kąpieli do chromowania. Przeprowadzono analizę, z której wynika, że pomimo zastosowania odzysku, spadek stężenia kąpieli jest znaczny. Dlatego połączenie płuczki odzyskowej z kąpielą technologiczną przy stosunkowo małym przepływie w ilości 1,19 l/h nie daje oczekiwanych rezultatów. Stężenie CrO_3 w płuczce jest niewielkie, dlatego ilość, która przechodzi do kąpieli jest mała i nie może uzupełnić strat. Prostem rozwiązaniem, które może poprawić istniejący stan jest zwiększenie przepływu z płuczki odzyskowej do wanny technologicznej np. do 20 l/h. Jednak, aby utrzymać objętość elektrolitu w wannie na tym samym poziomie ilość odparowanej cieczy musi również wynosić 20 l/h. Urządzeniem, które pozwoli odparować określoną ilość cieczy i w konsekwencji zwiększyć przepływ do wymaganego poziomu jest wyparka. W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że po wprowadzeniu odzysku kąpieli technologicznej za pomocą metod wyparnej straty CrO_3 wynoszą około 18000 g/rok. W poprzednim przypadku straty na skutek wynoszenia osiągnęły wartość blisko 138000 g/rok. Oszczędności CrO_3 po zastosowaniu wyparki i kąpieli niskostężeniowej w ciągu roku wynoszą 120000 g. Efekty ekologiczne po wprowadzeniu analizowanych technologii odzysku chromu z wód popłucznych są ogromne. Ilość koniecznych do neutralizacji ścieków zmniejszyła się o 90 %.

- **wydłużenie czasu pracy kąpeli przez jej ciągłe oczyszczanie przy użyciu żywic jonowymiennych**

Czas pracy kąpeli bez konieczności jej wymiany może wynosić nawet do 20 lat, gdy tymczasem w naszych warunkach wymiana następuje co 2-3 miesięcy. Przyczyną takiego stanu są zanieczyszczenia, które powodują utratę właściwości kąpeli i są przyczyną tworzenia wadliwych powłok.

Dlatego aby zabezpieczyć kąpiel przed szybką utratą właściwości i w konsekwencji wymianą należy zastosować system ciągłego oczyszczania.

Kolumna jonitowa będzie bezpośrednio podłączona do wanny technologicznej. Kąpiel pobierana z wanny zostanie pozbawiona Fe^{+3} , Cr^{+3} , a następnie z powrotem będzie kierowana do wanny, w której przebiega operacja elektrolityczna. Dla bezpieczeństwa należy zastosować układ kolumn pracujących na zmianę. W takim układzie, gdy jedna będzie poddawana regeneracji jej funkcję przejmie druga. Przy rozwiązaniu tego typu kąpeli nie zostanie pozbawiona możliwości oczyszczania na okres potrzebny do regeneracji kolumny.

- **ograniczenie strat związanych z aerozolowaniem**

Składniki elektrolitu podczas pracy mogą ulegać aerozolowaniu. Straty, które powstają w ten sposób nie są wysokie pod względem ekonomicznym. Jednak aerozol zawierający CrO_3 przedostając się do powietrza powoduje negatywne skutki ekologiczne.

Aby wyeliminować ten problem można zastosować środki spieniające. Jak również można zastosować absorber do oczyszczania powietrza odciąganego z wanny z elektrolitem. Absorber posiada układ wypełniający z polipropylenu, który jest opłukiwany medium myjącym (woda – obieg zamknięty) w ilości 1000 l. Woda, która w ten sposób kumuluje w sobie CrO_3 może być wykorzystana do uzupełniania strat kąpeli bezpośrednio, lub po zateżeniu na wyparce. Skuteczność absorpcji takiego urządzenia wynosi 90 %, w związku z tym straty powstające na skutek aerozolowania zostaną zmniejszone o 90% - do atmosfery przedostanie się około 160g Cr^{+6} .

- **koszty technologii małodopadowej związanej z operacją nakładania powłoki**

Na koszty związane z zaproponowanymi rozwiązaniami w głównej mierze będą składały się środki wydane na zakup i instalację nowoczesnych urządzeń. W wypadku technologii małodopadowego nakładania powłoki chromowej może on przekroczyć 100000,00 PLN. Jednak jest to wydatek jednorazowy i powinien zwrócić się po kilku latach.

- **koszt energii elektrycznej**

Ponieważ zastosowano wyparkę do odzysku elektrolitu wartość potrzebnej energii powinna wyraźnie wzrosnąć. Jednak ponieważ operacja chromowania jest egzotermiczna w wyparce jest wykorzystywane „ciepło odpadowe”. Koszt potrzebnej energii będzie wynosił:

- koszt energii potrzebnej do ogrzania 500 l kąpeli do temperatury $50^{\circ}C$ - 1644,00 zł/rok
- koszt energii potrzebna do utrzymywania temperatury pracy na określonym poziomie 9072 zł/rok.

Koszt energii zużytej na ogrzanie kąpeli w operacji chromowania wynosi 10716,00 zł/rok.

- **koszt neutralizacji kąpeli niskostężeniowej traconej na skutek wynoszenia – wynosi 1242,18 zł/rok.**

W wyniku przeprowadzonej reakcji powstanie 50880 g osadów poneutralizacyjnych. Biorąc pod uwagę 75% uwodnienie osadu uzyska się 243,70 kg/rok.

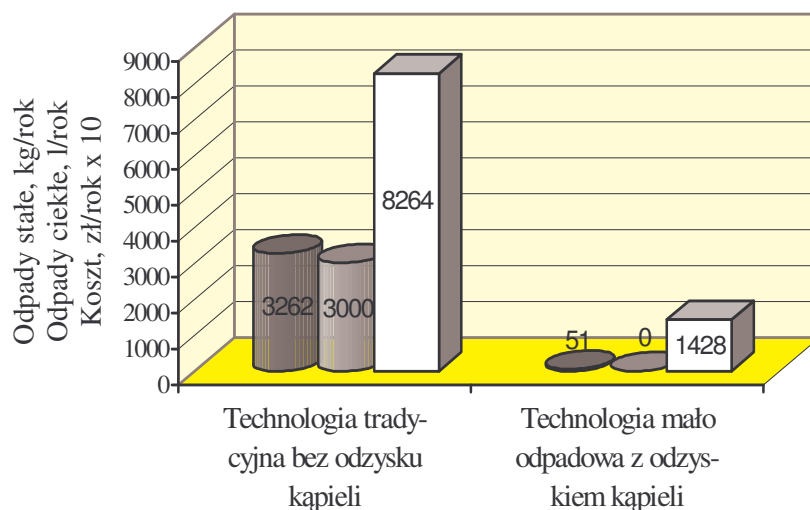
Porównując poniesione koszty w dwóch operacjach można stwierdzić, że wydatki związane z operacją małodopadową są o 75% mniejsze od tych, które trzeba ponieść stosując proces tradycyjny.

Zestawienie efektów ekologicznych i ekonomicznych po zastosowaniu technologii małoodpadowych w operacji chromowania przedstawia rys. 2.

4. PODSUMOWANIE

Po przeprowadzonej analizie porównawczej symulowanego procesu chromowania można stwierdzić, że wprowadzenie zmian przyniesie nie tylko korzyści ekologiczne ale również i ekonomiczne.

Zmniejszenie emisji szkodliwych substancji do atmosfery o 1400 g/rok, to jest o 90 % uzyskano dzięki zastosowaniu odpowiednich absorbentów i ograniczeniu parowania i aerozolowania kąpeli. Ograniczono straty elektrolitu na skutek wynoszenia o 90 % poprzez zastosowanie płuczek odzyskowych w połączeniu z wyparkami, co w praktyce eliminuje negatywne oddziaływanie CrO_3 na środowisko. Zastosowanie hermetycznego systemu pomp, rur i kolumn z żywicami jonowymiennymi służącymi oczyszczaniu elektrolitu z zanieczyszczającego Fe i Cr^{+3} prowadzi do przedłużenia czasu funkcjonowania kąpeli technologicznej.



Rys.2. Efekty ekologiczne uzyskane po zmniejszeniu ilości odpadów ciekłych i stałych oraz koszty chromowania w zależności od zastosowanego rozwiązania

LITERATURA

1. J. Andziak, E. Błachowicz, M. Kieszkowski, Z. Rogalski, P. Tomassi: Mat. Konf. Ochrona środowiska w obróbce powierzchniowej metali, Poznań 2001.
2. R. Nowosielski, M. Spilka: Mat. Konf. M³E'2000, Gliwice 2000.
1. R. Nowosielski, M. Spilka: Mat. Konf. AMME'2001, Gliwice-Kraków-Zakopane 2001.
2. R. Nowosielski: Czystsza Produkcja w Polsce, nr 6/99.
3. R. Nowosielski, M. Spilka: Czystsza Produkcja w Polsce, nr 6/99.
4. R. Nowosielski, M. Spilka: Mat. II Ogólnopolskiej Konf. Naukowej Problemy Jakości stymulatorem rozwoju technologii bezodpadowych, II, Kraków 1999.
5. R. Nowosielski, M. Spilka: Mat. Sem. Nauk. IMS, Nałęczów 1999.