

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ХРОМОВЫЙ АНГИДРИД****М. Ю. Белгородская<sup>1</sup>, Д. О. Игнаткина<sup>1</sup>, Ю. Ю. Юрьев<sup>1</sup>, А. Г. Тимофеев<sup>1</sup>, А. В. Нестерчук<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия<sup>2</sup>Институт сервиса, туризма и дизайна филиал Северо-Кавказского федерального университета, г. Пятигорск, Россия

Результаты исследований показали, что проблема ресурсосбережения при электроосаждении хрома из стандартного электролита решаема. Сформулированы требования, выполнение которых обеспечивает реализацию поставленных задач без затрат на новое оборудование, химические реактивы. Доказано, что органические соединения определенной структуры, введенные в электролит, влияют на электроосаждение хрома таким образом, что все технологические характеристики, свойства покрытий, физико-химические характеристики раствора изменяются. Осуществлена оптимизация процесса хромирования с использованием метода математического планирования эксперимента, позволившего на основании экспериментальных данных разработать способы получения хромовых покрытий, защищенных охранными документами. Все предложенные способы позволяют решить проблему ресурсосбережения и экологической безопасности. Авторами последовательно изучены ресурсосберегающие и экологические показатели. В технологии гальванического хромирования ресурсосберегающими показателями являются энерго-; металло-; водо-; трудоемкость. Экологические показатели: промышленные; газовые выбросы; сточные воды; профессиональные заболевания.

**Ключевые слова:** проблема ресурсосбережения, экологические показатели, промышленные выбросы, электроосаждение хрома, экологическая безопасность, энергоемкость, гальваническое хромирование, сточные воды, химические реактивы, металлоемкость, оптимизация процесса хромирования.

**IMPROVING THE QUALITY OF WASTEWATER TREATMENT OF MACHINE-BUILDING ENTERPRISES CONTAINING CHROMIUM ANHYDRIDE****M. U. Belgorodskaya<sup>1</sup>, D. O. Ignatkina<sup>1</sup>, U. U. Yuryev<sup>1</sup>, A. G. Timofeev<sup>1</sup>, A. V. Nesterchuk<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia<sup>2</sup>Institute of Service, Tourism and Design branch North Caucasus Federal University, Pyatigorsk, Russia

The research results have shown that the problem of resource saving during electrodeposition of chromium from a standard electrolyte is solvable. The requirements are formulated, the fulfillment of which ensures the implementation of the tasks set without the cost of new equipment, chemical reagents. It is proved that organic compounds of a certain structure introduced into the electrolyte affect the electrodeposition of chromium in such a way that all technological characteristics, coating properties, physicochemical characteristics of the solution change. The chrome plating process was optimized using the method of mathematical planning of the experiment, which allowed, based on experimental data, to develop methods for obtaining chrome coatings protected by security documents. All the proposed methods allow solving the problem of resource conservation and environmental safety. The authors have consistently studied resource-saving and environmental indicators. In the technology of galvanic chrome plating, resource-saving indicators are: energy intensity; metal intensity; water capacity; labor intensity. Environmental indicators: industrial emissions: gas emissions, waste water; occupational diseases.

**Keywords:** the problem of resource conservation, environmental indicators, industrial emissions, electrodeposition of chromium, environmental safety, energy intensity, galvanic chrome plating, waste water, chemical reagents, metal consumption, optimization of the chrome plating process.

Основное направление защиты природы – предотвращение загрязнений в технологическом цикле.

Предотвращение загрязнений всегда экономически выгодно. Это связано не только с уменьшением расходов на сырье и энергию при производстве продукции, но и на переработку отходов.

Современная технико-технологическая база не позволяет на промышленных предприятиях осуществить глубокую очистку воздуха и воды ввиду исключительной дороговизны этих мероприятий. Разработка новых технологических процессов, на основе которых может быть создано безотходное производство, обеспечит не только высокие технико-экономические показатели, но и комплексное использование природных ресурсов. Однако по техническим и экономическим причинам переход к безотходной технологии сразу осуществить невозможно. Реальный путь экологизации технологии является посте-

пенным: сначала к малоотходным, а затем к безотходным замкнутым циклам. Тем самым могут быть достигнуты рациональное природопользование и охрана окружающей среды.

50 % имеющихся промышленных отходов и выбросов возможно предотвратит в их истоке, используя технически обоснованные, экологически чистые и экономически выгодные технологии [1, 2].

Быстро растущей и основной частью целого ряда отраслей промышленности является гальваническое производство хрома. Однако данный процесс может быть приостановлен, если основная задача – повышение качества поверхности металла – не будет решаться комплексно с развитием трех направлений:

- повышением экологической безопасности производства, охрана окружающей среды;
- разработкой ресурсосберегающих процессов, позволяющих повысить эффективность электрохимического хромирования за счет снижения



энергетических и сырьевых затрат не только при использовании новых методов, а также существующих за счет оптимизации процесса;

- исследованием механизма процесса хромирования с целью получения покрытий с заранее заданными (улучшенными) функциональными свойствами.

Необходимо создать технологическую цепочку взаимосвязанных операций эффективного, экологически безопасного хромирования и очистки хромосодержащих стоков. Сегодня разделение этих операций привело к тому, что очистные сооружения, работа которых основана на восстановлении соединений хрома (VI) до хрома (II) в виде нерастворимого гидроксидного шлама, стали более сложным, дорогостоящим производством, чем основное [3, 4].

Утилизация хромосодержащих шламов в строительные материалы пока проблематична, так как еще не накоплено статистических данных, подтверждающих отсутствие изменений в здоровье людей в нескольких поколениях при проживании их в домах, строительные материалы которых содержат переработанные отходы.

Широкое использование гальванического хромирования и порождаемые им экологические проблемы выдвигают актуальную задачу: создание электролитов нового поколения, обеспечивающих при минимальном вредном воздействии на окружающую среду высокую эффективность процесса.

На основании анализа газовых хромосодержащих выбросов, состава водных стоков и методов их очистки, процесса электроосаждения хрома, свойств покрытий хрома и сплавов на его основе, авторы считают актуальным создание системы направленной разработки ресурсосберегающих процессов как основы экологически чистых технологий гальванического хромирования из водных сред.

Статья посвящена поиску основных факторов, влияющих на интенсификацию, экологическую безопасность электроосаждения хрома и его сплавов на основе водных растворов хромового ангидрида с целью создания метода комплексно решающего проблему ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Определяются параметры, позволяющие прогнозировать более эффективные добавки, введение которых в электролит обеспечит реализацию экологической и технологической задач [5].

Исследования позволили сформулировать требования, которым должно отвечать органическое соединение – иницирующая добавка:

- окисляться в растворе хромовой кислоты, образуя с ионами хрома хроморганическое соединение;
- регенерироваться на аноде;
- не полимеризоваться;

- иметь алифатический заместитель с числом углеродных атомов не менее десяти.

Таким требованиям отвечают вещества циклической структуры:

- карбоциклические;
- алициклические;
- ароматические с конденсированными бензольными ядрами;
- ароматические с конденсированными бензольными и пятичленными циклами;
- гетероциклические (шесть и больше углеродных атомов, атом кислорода).

Вещество, содержащее в достаточном количестве подобные структуры, – природная нефть. Поскольку по своему составу структуры, образующиеся при взаимодействии галловой кислоты с электролитом хромирования, напоминают ароматическую часть некоторых нефтей, прежде всего Анастасиевского месторождения. Максимальное количество соединений, способных удовлетворить перечисленным требованиям, содержатся во втором вакуумном погоне температур 350–420 °С (веретенном дистилляте) [6].

Решая задачу ресурсосбережения процесса хромирования, прежде всего определяются условия, при которых возможно получение качественных покрытий при минимальных плотностях тока и температуре электролита.

Хромирование из всех гальванических процессов – самое энергоемкое и чувствительное к изменению температуры и плотности тока.

Введение НФ-ВгИСИ в стандартный электролит хромирования позволяет в широком диапазоне плотностей тока получать качественные осадки при 20 °С и скорости осаждения, превышающей стандартную в 2–2.5 раза. Более высокие значения выхода хрома по току в электролите объясняются значительным увеличением перенапряжения водорода по сравнению с использованием стандартного электролита (без добавки НФ-ВгИСИ), но также, по нашему мнению, за счет протонирования органической добавки [7, 8].

Важным показателем ресурсосбережения является энергоемкость. Хромирование при низких температурах (без специального подогрева), увеличение скорости осаждения уменьшили существенно энергоемкость.

Добавка НФ-ВгИСИ способствует образованию на поверхности электролита пены, что резко снижает (на 80–85 %) загазованность хромовым ангидридом.

Исходя из эксперимента, впервые были проведены исследования влияния органической добавки на физико-химические свойства раствора электролита: плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение.

Установлено, что точка изменения физико-химических характеристик раствора, так называемая «критическая концентрация», соответствует

составу раствора, содержащего 250 г/л  $\text{CrO}_3$  и 2–6 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Серная кислота исключается. При таком составе и определенных режимах процесса формируется новая структура, в которой облегчается перенос электроактивных частиц. Показан максимальный выход хрома по току, а также оптимальные значения некоторых физических характеристик получаемых покрытий, которые достигаются в экстремальных (по первой или второй производной) точках функций физико-химических свойств от состава растворов электролитов хромирования [9, 10].

Полученная модель прогнозирования выражается следующим образом:

$$F \left[ \left( \frac{d\varphi}{dC_1} = 0 \cup \frac{d^2\varphi(C_1)}{dC_1^2} = 0 \right) \rightarrow C_1 \right] = opt,$$

где  $F$  – прогнозируемый параметр (ВТ, мифотвердость и другие);

$C_i$  – концентрация компонента электролита;

$\varphi(C_i)$  – функция плотности, вязкости, поверхностного натяжения, удельной электропроводности раствора электролита;

opt – оптимальное значение прогнозируемого параметра (для ВТ opt = max).

С помощью приведенного выражения невозможно получить численное значение прогнозируемого параметра, а лишь узнать область и направление его поиска.

Проведенная математическая оптимизация процесса с учетом полученных данных позволила рекомендовать состав электролита, г/л: 250  $\text{CrO}_3$ , 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , электроосаждение из которого позволит получать оптимальные технологические показатели [11, 12].

Как видим, результатом проведенного исследования явился усовершенствованный состав электролита хромирования, в котором отсутствует неорганический катализатор ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Впервые ликвидирована очень жесткая зависимость работы электролита, качества покрытий от серной кислоты. Электроосаждение хрома из полученного состава менее чувствительно к изменениям концентрации хромового ангидрида, ионам хрома (III) и железа (III).

Критическая для электролита суммарная концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с 7 г/л увеличена до 40 г/л.

Перечисленные результаты позволяют сократить количество операций рабочего – корректировщика по анализу состава электролита в два раза; облегчить очистку хромосодержащих стоков (ликвидирована стадия очистки от  $\text{SO}_4^{2-}$ ) [13, 14].

Таблица

**Ресурсосберегающие и экологические показатели процесса хромирования из водных сред**

Показатели оценки						
Энергоемкость	Металлоемкость	Водоемкость	Трудоемкость	Газовые выбросы	Водные стоки	Профессиональные заболевания
Оцениваемые параметры (компоненты)						
Скорость осаждения увеличивается в 2–2,5 раза. Уменьшается число вентиляционных установок. Исключен подогрев электролита ( $t_{\text{проц}} = 20-26^\circ\text{C}$ ). Периодический ток	Рассеивающая способность электролита возрасла на 40 %. Микротвердость возрасла на 30–35 %. Износостойкость возрасла в 3–4 раза. Внутренние напряжения снижены на 30–45 %. Пористость уменьшена в 19–20 раз. Расход свинца уменьшен в 2,7 раза	Исключен подогрев электролита ( $t_{\text{проц}} = 20-25^\circ\text{C}$ ). Создание пены на поверхности электролита. Частота корректировок уменьшена в 1,8 раза	Скорость осаждения увеличена в 2–2,5 раза. Рассеивающая способность электролита возрасла на 40 %	Исключен подогрев электролита ( $t_{\text{проц}} = 20-25^\circ\text{C}$ ). Создание пены на поверхности электролита	Утилизация отработанного электролита. Исключение из водных стоков сульфат-ионов	Скорость осаждения увеличивается в 2–2,5 раза. Исключен подогрев электролита ( $t_{\text{проц}} = 20-25^\circ\text{C}$ ). Создание пены на поверхности электролита

**Заключение**

Таким образом, в процессе изучения были последовательно рассмотрены ресурсосберегающие и экологические показатели, представленные в таблице [15]:

- увеличена скорость осаждения хрома в 2–2,5 раза, что сократило в 2–2,5 раза расход электрической энергии (энергоемкость), число гальваников в 2 раза (с трехменной работы на односменную), снизило унос раствора с  $\text{CrO}_3$ , уровень профессиональных заболеваний;

- ликвидирован подогрев электролита, что на 100 % уменьшило расход пара, испарение электролита, уровень профессиональных заболеваний, число корректировок электролита в 1,5 раза, объем расходуемой воды, число гальваников-корректировщиков, химических реактивов;

- на поверхности электролита образуется пена, что предотвращает унос электролита, снижает газовые выбросы на 70 %, приводит к экономии химических реактивов, часов работы. Корректировка электролита уменьшена в 1,5 раза, что снизило объем промышленных стоков;



- увеличена на 40 % рассеивающая способность электролита, что позволило сократить слесарей по изготовлению специальных свинцовых анодов, провести экономию свинца (100 %);
- увеличена концентрация  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  до 40 г/л, поэтому продлен срок службы электролита, что уменьшает расход химических реактивов, объем водных хромовых стоков;
- повышены микротвердость, износостойкость (в 4–5 раз), что увеличивает срок службы детали, снижается металлоемкость;

- уменьшены внутренние напряжения в покрытиях (в 1,25 раза);
- пористость покрытия снижена в 12–20 раз (1–2 поры/см<sup>2</sup>);
- коррозионная стойкость возросла в 3–4 раза (акты в приложении), что позволило ликвидировать предварительные операции по меднению, никелированию, тем самым снизить расход электрической энергии (в 1,2 раза).

#### Список литературы

1. Москвичева Е. В. Ресурсосберегающие процессы как основа экологически чистых технологий гальванического хромирования из водных и неводных сред : автореф. дисс. ... д-ра тех. наук / Е. В. Москвичева. – Москва, 1998. – 352 с.
2. Фуртатова О. Н. Интенсификация электролитического хромирования и обезвреживание хромосодержащих стоков : автореф. дисс. ... канд. тех. наук / О. Н. Фуртатова. – Новочеркасск, 2004. – 127 с.
3. Elinary Gaber A. Polarography of metal - gallic complexes / Gaber A. Elinary, Fikry M. Ebeid // J. Electroanal. Chem. – 1976. – Vol. 72, № 3. – P. 363–369.
4. Елинек Т. В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1990–1991 гг. / Т. В. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 3–4. – С. 7–26.
5. Галкин Ю. А. Технология утилизации осадков сточных вод машиностроительных предприятий / Ю. А. Галкин, В. Е. Лотош // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 6. – С. 563–567.
6. Libreich E. Theorie der Verchromung / E. Libreich // Z. Elektrochem. – 1934. – № 1. – P. 73–87.
7. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник : в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера. – Москва : Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
8. Каушпеденс Д. В. Гальванотехника и обработка металлов / Д. В. Каушпеденс. – 1994. – № 3. – С. 43.
9. Найденко В. В. Очистка и утилизация промстоков гальванических производств / В. В. Найденко, Л. И. Губанов. – Нижний Новгород : ДЕКОН, 1999. – 432 с.
10. Unruch Y. Metaloberflaeche / Y. Unruch. – 1991. – № 3. – P. 107.
11. Шкурикова Е. Б. Экологическая безопасность гальванического производства путем перестройки сознания / Е. Б. Шкурикова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 1. – С. 42–49.
12. Кушнина К. С. Очистка сточных вод и утилизация шламов и осадков гальванического производства от шестивалентного хрома / К. С. Кушнина, А. С. Вавилова // Промышленность строительных материалов. Аналитический обзор. – Москва, 1990. – Сер. II. – Вып. 3.
13. Смирнов Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – Москва : Металлургия, 1980. – С. 88.
14. Матулис Ю. С., Мицкус М. А. Образование трехвалентных ионов хрома и их роль в процессе хромирования / Ю. С. Матулис, М. А. Мицкус // Теория и практика электролитического хромирования. – Москва : Академия наук СССР, 1957. – С. 3–43.
15. Kramer. Die Hartverchromung / Kramer // Metal Industry und Galvanotechnic. – 1938. – Vol. 33, № 19. – P. 411–420.

© М. Ю. Белгородская, Д. О. Игнаткина, Ю. Ю. Юрьев, А. Г. Тимофеев, А. В. Нестерчук

#### Ссылка для цитирования:

Белгородская М. Ю., Игнаткина Д. О., Юрьев Ю. Ю., Тимофеев А. Г., Нестерчук А. В. Повышение качества очистки сточных вод машиностроительных предприятий, использующих хромовый ангидрид // Инженерно-строительный вестник Прикаспия : научно-технический журнал / Астраханский государственный архитектурно-строительный университет. Астрахань : ГАОУ АО ВО «АГАСУ», 2021. № 4 (38). С. 33–36.

УДК 628.35

DOI 10.52684/2312-3702-2021-38-4-36-40

## РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО СНИЖЕНИЮ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ ВОДОХОЗЯЙСТВЕННОГО КОМПЛЕКСА

**А. В. Москвичева<sup>1</sup>, Е. В. Федулова<sup>1</sup>, А. Ю. Гильгенберг<sup>1</sup>, О. В. Коновалов<sup>2</sup>, Г. Л. Гиззатова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ), Россия, г. Волгоград;

<sup>2</sup>Волгоградский государственный аграрный университет, Россия, г. Волгоград

Биообрастание – серьезная проблема для водохозяйственных компаний. Микробное загрязнение является серьезной проблемой в области очистки воды, в том числе на нефтеперерабатывающих заводах, целлюлозно-бумажной промышленности, пищевой и фармацевтической промышленности и технологиях разделения мембран. Повышение уровня микрофлоры приводит к эксплуатационным проблемам, среди которых наиболее важным является снижение эффективности технологического процесса, биокоррозии, что приводит к засорению труб продуктами коррозии и микробной биомассой. Несоблюдение чистоты в системе представляет потенциальную опасность для здоровья технологического персонала. Многие научные разработки касаются предотвращения биологического обрастания. Биообрастание способствует возникновению серьезных аварий на уровне водозаборных сооружений. Ученые, изучающие проблемы коррозии в России и исследования по определению эффективности современных методов уменьшения коррозии металлических поверхностей, обнаружили, что причиной коррозионных повреждений является образование продуктов коррозии на металле из-за компонентов в сточных водах.

**Ключевые слова:** биообрастание, биомассы обрастания, коррозия, марганецоксилирующие микроорганизмы, биопленки, патогенные бактерии, органолептические показатели, ожелезненность, дифференциальная аэрация.