

А.Н. Королев, В.А. Тарасов, А.Н. Алексеев

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА В ОПЕРАЦИОННЫХ МОДУЛЯХ ТРАВЛЕНИЯ И ОБЕЗЖИРИВАНИЯ С МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ПРОМЫВКОЙ ДЕТАЛЕЙ

Рассмотрена важная проблема гальванического производства — обеспечение рекуперации воды и ценных химических соединений на базе операционных модулей травления и обезжиривания с многоступенчатой системой промывки деталей. Установлены закономерности изменения концентрации раствора на поверхностях деталей и в системе распределенной промывки, что необходимо при разработке ресурсосберегающих операционных модулей травления и обезжиривания гальванического производства.

E-mail: tarasov@sm.bmstu.ru

Ключевые слова: гальванохимическая обработка, электролит, раствор, метод промывки, промывка погружением, струйная промывка, коноидальная насадка, модульная структура, процессная ванна, обезжиривание, травление.

Процессы гальванохимической обработки (ГХО) представляют собой совокупности операций, реализуемых технологическими модулями [1, 2] в определенной последовательности. В соответствии с работами [3, 4] в технологических модулях линий гальванического производства целесообразно предусмотреть несколько ступеней промывки: одну-две ступени предварительной струйной промывки и ступень заключительной диффузионной промывки погружением.

Это позволяет повысить качество промывки деталей, сократить время этой операции, снизить потери воды и ценных химических соединений процессной ванны за счет оптимизации водообмена между ступенями промывки.

Однако при проектировании многоступенчатой промывки необходимо знать закономерности изменения концентраций отмываемых растворов (электролитов) на деталях, в баках и (или) ваннах промывки.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию процесса изменения концентрации раствора (электролита) в технологической системе операционных модулей травления и обезжиривания с многоступенчатой промывкой деталей, размещаемых на подвесках.

Методика исследования состояла в том, что промывке подвергали детали с площадью поверхности 1 м^2 на подвесках. Баки с водой

ванн промывки имели объем $0,5 \text{ м}^3$. Концентрацию основных отмываемых компонентов электролита ГХО измеряли в отобранных из соответствующих сборников-дозаторов и баках пробах отмывающего раствора используемых ступеней промывки.

При проведении исследований применяли фотометрический и электрохимический методы измерения концентрации основного отмываемого компонента (ООК) в растворах [1], которые имеют чувствительность $10 \dots 50$ и $1 \dots 10 \text{ мг/м}^3$ соответственно. Наиболее распространенным, фотометрическим методом с помощью фотоэлементов сравнивают интенсивности световых потоков через эталонный и анализируемый растворы. Электрохимическим методом с помощью кондуктометров определяют суммарное содержание компонентов электролитов по удельной электрической проводимости с применением предварительно построенного тарировочного графика.

Струйная промывка осуществлялась в течение 4 с при подъеме подвески со скоростью $0,16 \text{ м/с}$. Ширина зоны промывки составляла $0,8 \text{ м}$. При проведении экспериментов длительность диффузионной промывки погружением достигала 1 ч (вместо 1—2 мин, регламентированных технологическим процессом).

При струйной промывке использовали панели с соплами коноидальной формы, формирующие пакет струй диаметром $0,7 \text{ мм}$. Для обеспечения воздействия струй во все без исключения точки проекции поверхности деталей на вертикальную плоскость панель имела 156 сопел, расположенных в два ряда со смещением Δ центров отверстий:

$$d < \Delta < 1,5d,$$

где d — выходной диаметр соплового отверстия.

В качестве ООК выбран раствор обезжиривания с концентрацией $70 \dots 100 \text{ кг/м}^3$ и раствор травления с концентрацией $200 \dots 250 \text{ кг/м}^3$.

Результаты измерения концентрации ООК на деталях, в сборниках-дозаторах и в баках ступеней промывки представлены на рис. 1—3.

Полученные экспериментальные результаты служат основой для обоснования целесообразности интенсивности массопереноса отмываемого электролита между процессной ванной, баками ступеней струйной промывки и ванной промывки погружением операционного модуля.

Используя методику, предложенную в работе [5], при составлении баланса масс для процесса перемещения ООК с деталей в сборники-дозаторы и в последующем в баки промывной жидкости, получим соотношения для определения толщины $\Delta\delta$ слоя, удаляемого с поверхностей деталей при струйной промывке.

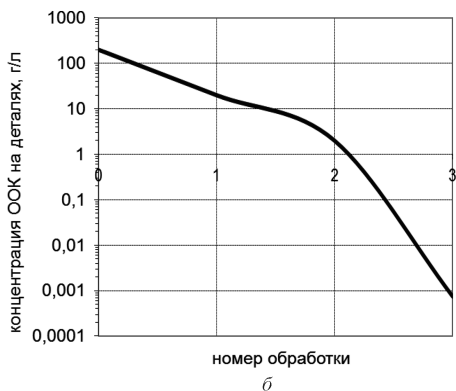
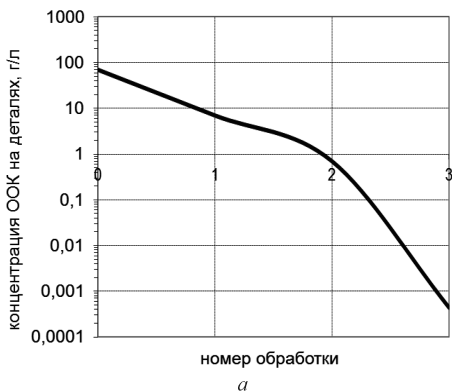


Рис. 1. Изменение концентрации ООК на поверхностях деталей по ступеням промывки после обезжиривания (а) и травления (б)

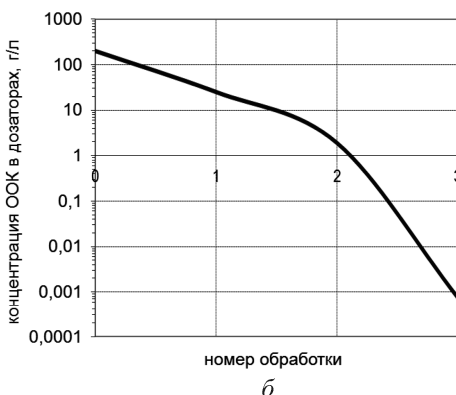
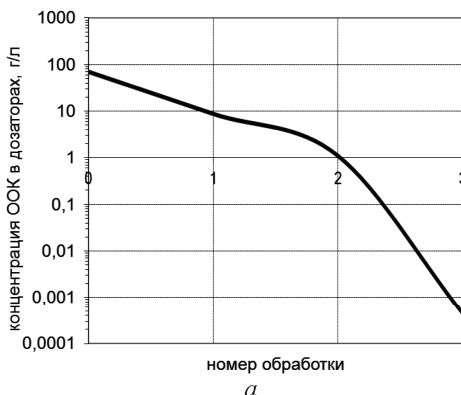


Рис. 2. Изменение концентрации ООК в жидкости сборников-дозаторов по ступеням промывки после обезжиривания (а) и травления (б)

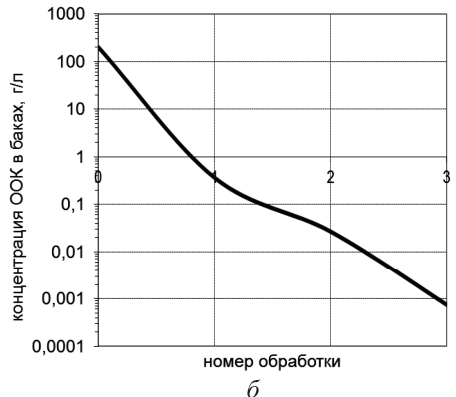
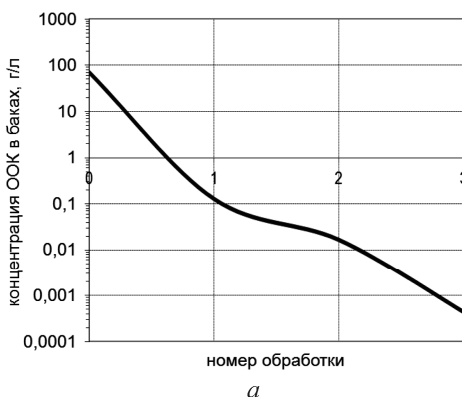


Рис. 3. Изменение концентрации ООК в жидкости баков ступеней промывки по ступеням промывки после обезжиривания (а) и травления (б)

В соответствии с принятыми допущениями значение $\Delta\delta$ близко к δ — толщине слоя, выносимого из ванны предыдущей ступени при перемещении подвесок между ваннами операционного модуля гальванохимической обработки:

$$\Delta\delta \approx \delta = \frac{8qt_{\text{стр}}}{S} \frac{K_i^{\text{до3}}}{K_{i-1} - K_i^{\text{до3}}}; \quad (1)$$

$$\Delta\delta \approx \delta = \frac{V}{S} \frac{K_i}{K_{i-1} - K_i},$$

где q — расход отмывающего раствора через одну струеформирующую панель; $t_{\text{стр}}$ — время струйной промывки; S — площадь поверхности деталей на подвеске; $K_i^{\text{до3}}$, K_i — концентрации ООК в сборнике-дозаторе и в баке промывной воды объемом $V = 0,5 \text{ м}^3$ i -й ступени промывки; K_{i-1} — концентрация ООК в баке промывной воды $(i - 1)$ -й ступени. Коэффициент 8 в соотношении (1) свидетельствует о том, что подвеска подвергается промывке с двух сторон с помощью восьми панелей.

Результаты оценки толщин переносимого на деталях слоя ООК для разных ступеней обработки приведены на рис. 4.

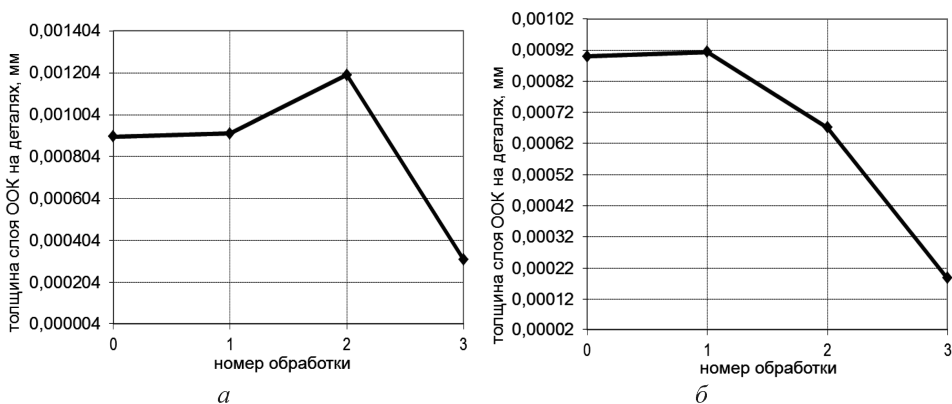


Рис. 4. Изменение толщины слоя ООК на поверхностях деталей по ступеням промывки после обезжиривания (*а*) и травления (*б*)

При проектировании гальванических линий важно оценивать толщину выносимого слоя электролита, связывая ее с технологическими параметрами промывки.

Для установления факторов, влияющих на толщину слоя отмываемого раствора на поверхностях деталей, предположим, что боковая поверхность деталей имеет площадь S . Детали извлекаются со скоро-

стью v . На поверхности деталей образуется пограничный слой жидкости толщиной δ , массовая скорость совпадает со скоростью детали, а на внешней поверхности слоя она равна нулю.

Сдвиговые деформации в поверхностном слое, которые приближенно примем равными $\xi = v/\delta$, вызывают появление касательных напряжений $\tau = \mu\xi$, где μ — вязкость электролита, и определяют вынос массы электролита из процессной ванны (наряду с другими технологическими факторами: площадью поверхности деталей на подвеске, сложностью профиля деталей, влиянием поверхностного натяжения электролита или раствора и др.).

Условием подъема массы электролита над процессной ванной на поверхностях деталей можно принять равенство сил тяжести и касательных сил, действующих на поверхностный слой электролита. Отсюда удельное количество электролита (толщину слоя) на единицу площади поверхностного слоя можно оценить как

$$\delta = \omega_1 \sqrt{\frac{\mu v}{g \rho}}, \quad (2)$$

где ω_1 — поправочный коэффициент; g — ускорение силы тяжести; ρ — плотность электролита.

При последующем удержании деталей над процессной ванной электролит будет стекать с поверхностей деталей, а толщина поверхностного слоя будет уменьшаться.

Запишем уравнение баланса стекающих масс в интегральной форме:

$$H(\delta - \delta_t) = 2 \int_0^t u \delta dt,$$

где H — высота детали; u — скорость стекания жидкости с деталей; δ_t — толщина слоя ООК в момент времени t .

После дифференцирования получим

$$\frac{d\delta_t}{dt} = -\frac{2\delta_t u}{H}. \quad (3)$$

Уравнение движения воды под действием сил тяжести и вязкости представим в виде

$$m \frac{du}{dt} = gm - \frac{2H\mu u}{\delta_t}. \quad (4)$$

Запишем уравнение (4) в приближенной форме:

$$\frac{du}{dt} = g - \frac{2\mu u}{\rho\delta^{*2}},$$

где $\delta^* = 0,5(\delta + \delta_{\min})$; $\delta_{\min} = 0,2$ мм — минимальная толщина пленки [1].

Его решение имеет вид

$$u = \frac{\rho\delta^{*2}g}{2\mu} \left(1 - e^{-\frac{2\mu t}{\rho\delta^{*2}}} \right). \quad (5)$$

При подстановке в равенство (3) получим

$$\delta_t = \delta \exp\left(-\frac{\rho\delta^{*2}gt}{\mu H}\right) \exp\left\{-\frac{2g}{H}\left(\frac{\rho\delta^{*2}}{2\mu}\right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\rho\delta^{*2}}\right)\right]\right\}. \quad (6)$$

При $\frac{2\mu t}{\rho\delta^{*2}} \ll 1$ выражения (5) и (6) примут вид

$$u = gt \left(1 - \frac{\mu t}{\rho\delta^{*2}} \right);$$

$$\delta_t = \delta \exp\left[-\frac{gt^2}{H} \left(1 - \frac{2\mu t}{3\rho\delta^{*2}} \right)\right]. \quad (7)$$

Если существуют ограничения по допустимому выносу $\delta_{\text{доп}}$ электролита из процессной ванны, из соотношения (2) можно определить ограничение по скорости извлечения деталей из процессной ванны:

$$v \leq \frac{g\rho\delta_{\text{доп}}^2}{\omega_1^2\mu}. \quad (8)$$

Уравнения (6)—(8) образуют модель стекания раствора с поверхностей деталей, которую можно использовать для расчета времени выдержки подвески с деталями над ванной.

Важными характеристиками интенсивности и качества промывки являются закономерности изменения концентраций C_i во времени, которые в соответствии с работами [2, 5] для струйной промывки и промывки погружением описываются, соответственно, соотношениями:

$$C_i = C_{i-1} \exp(-\alpha_{\text{стр}} t_{\text{стр}}); \quad C_i = C_{i-1} \exp(-\alpha_{\text{пог}} t_{\text{пог}}),$$

где $\alpha_{\text{стр}} = 0,576 \text{ с}^{-1}$, $\alpha_{\text{пог}} = 0,00217 \text{ с}^{-1}$ — константы, которые при известном времени промывки найдены экспериментальным путем.

Изменение концентрации электролита на поверхностях деталей при промывке погружением представлено на рис. 5.

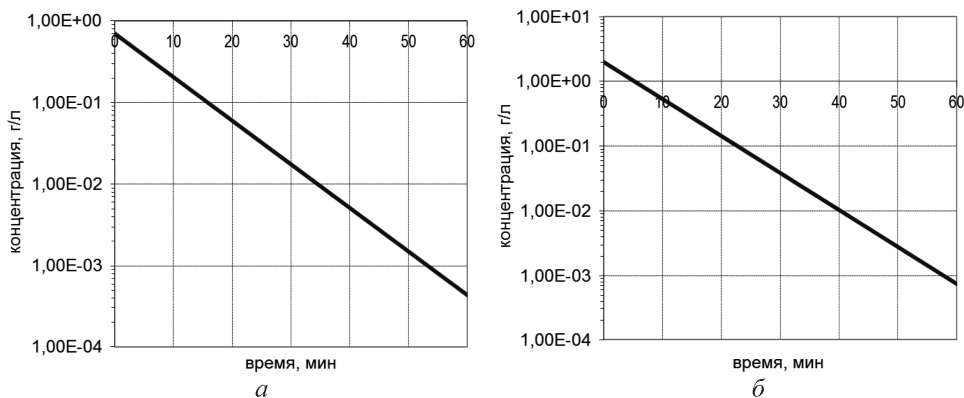


Рис. 5. Изменение концентрации электролита на поверхностях деталей при промывке погружением после обезжиривания (а) и травления (б)

Однако время фактического воздействия струй на точку поверхности деталей равно $2d/v$. Поэтому

$$\alpha_{\text{стр}}^* = \alpha_{\text{стр}} \frac{t_{\text{стр}} v}{2d} = 263 \text{ с}^{-1}.$$

Можно также предложить уточнение величины $\alpha_{\text{пог}}$ с учетом того, что скорость диффузии ООК в ванне промывки погружением невелика и после удаления слоя $\Delta\delta$ с помощью струйной промывки на поверхности детали образуется слой гетерогенной структуры. Внешний слой толщиной $\Delta\delta$ представляет собой чистую воду, а слой $\delta_4 = \delta_3 - \Delta\delta$ имеет концентрацию ООК C_2 . В этом случае $\alpha_{\text{пог}}^* = 0,00281 \text{ с}^{-1}$.

Для проектирования гальванических линий важное значение имеет теоретическая оценка значений $\alpha_{\text{стр}}$ и $\alpha_{\text{пог}}$.

В соответствии с работой [6], в которой исследовался механизм струйной промывки, примем, что струя толщиной d со скоростью w падает по нормали на жесткую плоскость, покрытую жидкой пленкой отмываемого раствора толщиной δ . На рис. 6 x, y — координатная плоскость движения отмываемого раствора; u_x, u_y — компоненты массовой скорости движения отмываемого раствора под действием струи; v — скорость движения детали относительно струи.

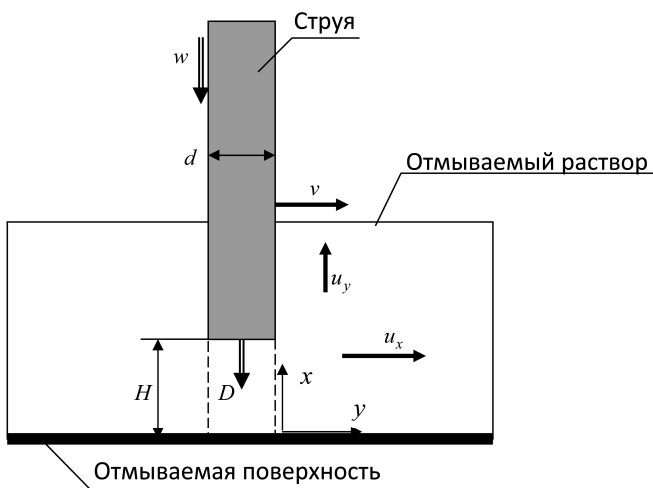


Рис. 6. Расчетная схема струйного удаления отмываемого раствора

Оценка скорости D внедрения струи в жидкий слой ООК дала следующий результат:

$$D = \frac{w}{2} \frac{1}{1 + \frac{\mu}{\rho w H} \left(1 + \frac{d}{\chi \delta}\right)},$$

где H — расстояние от вершины струи до отмываемой поверхности; χ — поправочный коэффициент.

Интегрирование уравнения удаления ООК

$$\frac{dH}{dt} = -D$$

при граничных условиях $H|_{t=0} = \delta$ дает

$$t(H) = t_1 + t_2,$$

$$\text{где } t_1(H) = \frac{2\delta}{w} \left(1 - \frac{H}{\delta}\right); \quad t_2(H) = \frac{2\mu}{\rho w^2} \left(1 + \frac{d}{\chi \delta}\right) \ln \frac{\delta}{H}.$$

Традиционно в качестве аппроксимирующей зависимости выберем зависимость $H = \delta e^{-\alpha_{\text{стр}} t}$. Константу $\alpha_{\text{стр}}$ найдем, приравняв интегралы

$$I_{\Sigma} = I_1 + I_2,$$

где

$$I_{\Sigma} = \int_0^{\infty} H dt = \frac{\delta}{\alpha_{\text{стр}}}; \quad I_1 = \int_0^{\delta} t_1 dH = \frac{\delta^2}{w};$$

$$I_2 = \int_0^{\delta} t_2 dH = \int_0^{\infty} H dt_2 = \frac{2\mu\delta}{\rho w^2} \left(1 + \frac{d}{\chi\delta} \right).$$

Выражения для интегралов I_1 и I_2 получены из условия

$$\int_0^{\infty} H dt = \int_0^{\delta} t dH. \text{ Отсюда интенсивность струйной промывки деталей}$$

$$\omega_2 \alpha_{\text{стр}} = \frac{\frac{\rho w^2}{2\mu}}{\frac{\rho w^2}{2\mu} \frac{\delta}{w} + 1 + \frac{d}{\chi\delta}},$$

где ω_2 — поправочный коэффициент.

В основе снижения концентрации в ванне промывки погружением лежит диффузионный процесс, который описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

где η — коэффициент диффузии; x — координата точки пленки отмываемого компонента; t — время диффузии.

Оценку интенсивности диффузионной очистки можно осуществить в предположении $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C}{\delta^2}$. В результате уравнение диффузии примет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \omega_3 \eta \frac{C}{\delta^2},$$

где ω_3 — поправочный коэффициент.

Для границы раздела отмываемый компонент — вода в рамках сделанных допущений получим решение

$$C_3 = C_2 \exp(-\alpha_{\text{пог}}^* t),$$

где $\alpha_{\text{пог}}^* = \frac{\omega_3 \eta}{\delta^2}$.

И, наконец, представляет интерес описание увеличения концентрации ООК в баках ступеней промывки при длительной эксплуатации гальванической линии.

Составим уравнение баланса масс в баке струйной промывки. В каждый момент времени масса в баке складывается из массы про-

мывной жидкости $(\rho + K_i^*)V$, находившейся в баке, и массы жидкости $(\rho + C_{i-1})\Delta\delta S$, удаленной струей с поверхностей деталей. Эту массу можно представить также в виде $(\rho + K_i^* + \Delta K_i^0)(V + \Delta\delta S)$, где ΔK_i^0 — изменение концентрации в баке после промывки одной подвески.

В этом случае закон увеличения концентрации в баке можно записать следующим образом:

$$\frac{dK_i^*}{dt_{\text{экс}}} = (C_{i-1} - K_i^*) \frac{N}{1 + \frac{V}{\Delta\delta S}}, \quad (9)$$

где N — число подвесок, подвергаемых струйной промывке в течение 1 ч; $t_{\text{экс}}$ — время эксплуатации гальванической линии после смены воды в баке струйной промывки.

Решение уравнения (9)

$$K_i^* = K_{i0}^* + (C_{i-1} - K_{i0}^*) \left[1 - \exp\left(-\frac{Nt_{\text{экс}}}{1 + V/(\Delta\delta S)}\right) \right], \quad (10)$$

где K_{i0}^* — исходная концентрация ООК в промывной жидкости на i -й ступени промывки.

Аналогичное соотношение можно получить для ванны промывки погружением ($i = 3$):

$$K_{i=3} = (C_2 - K_{i0}^*) \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_4 S \delta_4 N t_{\text{экс}}}{V}\right) \right] + K_{i0}^*, \quad (11)$$

где ω_4 — поправочный коэффициент.

При медленном увеличении концентрации выражения (10) и (11) принимают линейную форму:

$$K_i^* = K_{i0}^* + (C_{i-1} - K_{i0}^*) \frac{Nt_{\text{экс}}}{1 + \frac{V}{S\Delta\delta}};$$

$$K_{i=3} = (C_2 - K_{i0}^*) \frac{\omega_4 S \delta_4 N t_{\text{экс}}}{V} + K_{i0}^*.$$

Экспериментальное исследование накопления ООК в ванне промывки погружением при обезжиривании дает зависимость

$$K_{i=3}^* = 0,00033t_{\text{экс.в}},$$

а при травлении

$$K_{i=3}^* = 0,000944t_{\text{экс.в}}$$

где $t_{\text{экс.в}}$ — время эксплуатации ванны промывки погружением операционного модуля, ч.

Выводы. Установленные закономерности по изменению концентрации электролита на поверхностях деталей и в системе распределенной промывки являются основой при разработке ресурсосберегающих операционных модулей обезжиривания и травления гальванического производства. Предложенный подход можно использовать при изучении других процессов гальванохимической обработки, в том числе обработки мелких деталей в технологических приспособлениях в виде перфорированных барабанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник / Под общ. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
2. Алексеев А.Н. Метод проектирования оптимальной структуры системы распределенной многоступенчатой струйной противоточной промывки бессточной линии гальванохимической обработки и/или очистки общего вида // Новые промышленные технологии. – 2003. – № 5. – С. 14–23.
3. Алексеев А.Н., Тарасов В.А. Аналитическое описание конструктивно-технологических параметров высокоэффективных насадков и операций струйной очистки в процессах гальванохимической обработки // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Сер. Машиностроение. – 2003. – № 4. – С. 84–95.
4. Алексеев А.Н., Тарасов В.А. Разработка и внедрение струйной пакетной технологии для очистки поверхностей деталей на предприятиях машиностроительного комплекса // Справочник. Инженерный журнал. – 2003. – № 12. – С. 6–10.
5. Тарасов В.А., Алексеев А.Н., Королев А.Н., Цебро Ю.А. Анализ изменения концентрации электролита в технологическом операционном модуле никелирования с многоступенчатой системой промывки деталей // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Сер. Машиностроение. – 2010. – № 4. – С. 76–85.
6. Тарасов В.А., Алексеев А.Н., Филимонов А.С., Королев А.Н. Технологические факторы гидроструйной очистки поверхностей деталей в операционном модуле гальванического производства // Полет. – 2009. – № 12. – С. 42–46.

Статья поступила в редакцию 19.09.2012