

Műanyagok galvanizálása

A kétkomponensű fröccsöntött kemény-lágy formadarabok szelektív galvanizálására a jelenleginél egyszerűbb és olcsóbb eljárást fejlesztettek ki egy új elasztomer felhasználásával. Fejlődik a galvanizálóüzemek automatizálása és egyre jobb robotok szolgálják ki őket. Egy svájci üzemben megoldották a krómfürdő automatikus regenerálását és újrafelhasználását.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; fröccsöntés; felületkikészítés; galvanizálás; kétkomponensű fröccsöntés; szelektív galvanizálás; krómfürdő visszaforgatása.

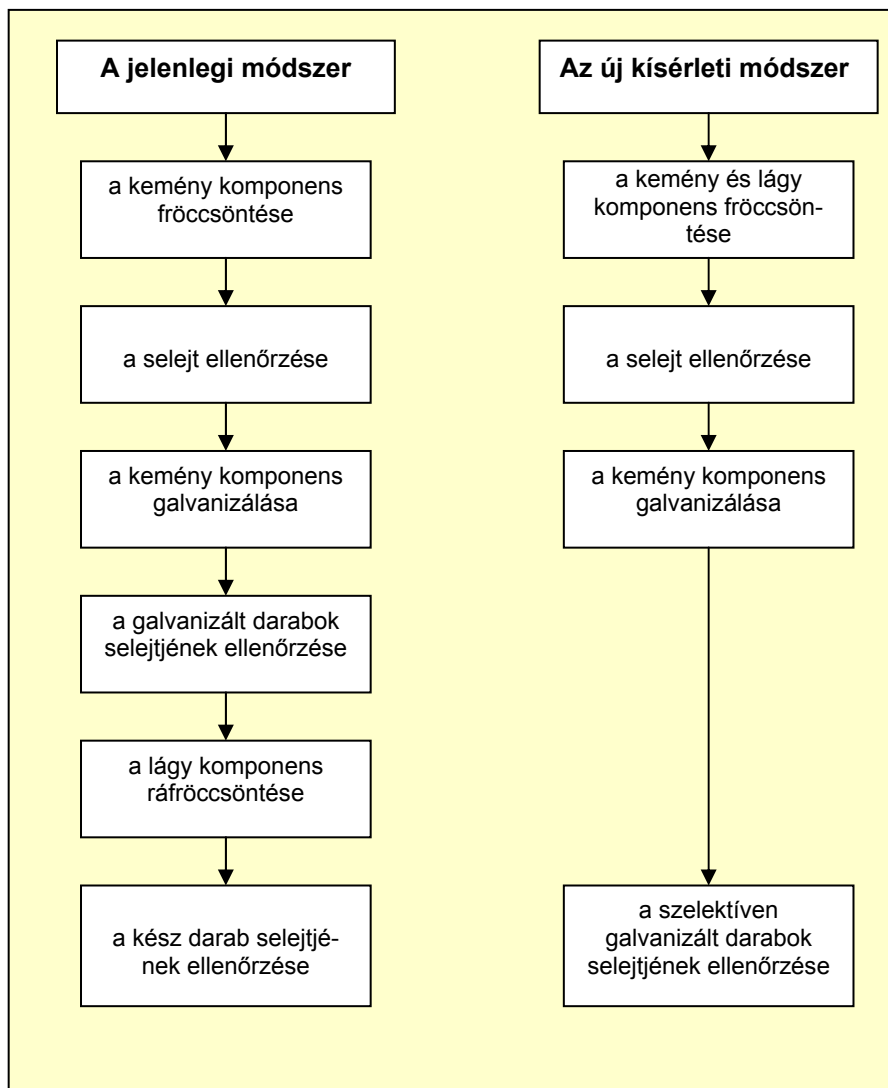
Számos alkalmazási területen kedvelik a fémes felületet akkor is, ha maga a darab műanyagból készült. A műanyagok galvanizálási technológiája ezért folyamatosan fejlődik, mind ezek anyagai, mind pedig feldolgozóberendezései. Az anyagok fejlesztése révén pl. kidolgozták a kétkomponensű fröccsöntéssel gyártott kemény-lágy műanyag formadarabok szelektív galvanizálásának egy jelenleginél egyszerűbb és olcsóbb módját. A gyártóberendezéseket kiszolgáló robotok is egyre ügyesebbek és gyorsabbak, egy svájci galvanizálóüzemben pedig az automatikus krómozóberendezés szerves részét képezi egy ugyancsak automatikus krómfürdő-felújító rendszer, amelynek alkalmazásával nemcsak jelentősen csökkentek a gyártási költségek, de töredékére csökkent az üzemben képződő veszélyes hulladék mennyisége is.

Kétkomponensű kemény-lágy formadarabok szelektív galvanizálása

Kemény műanyagból és lágy elasztomerból felépülő kétkomponensű formadarabok szelektív galvanizálását jelenleg nagyon bonyolult, többlépcsős eljárással végzik. Első lépésként a kemény műanyag elemet fröccsöntik, ezt galvanizálják, majd a kényes félkész darabot ismét fröccsszerszámba helyezik, és ráfröccsentik az elasztomert. Az eljárást megnehezíti, hogy a leggyakrabban használt elasztomerek nem tapadnak a fémbevonathoz.

A teljes kemény-lágy darab együttes szelektív galvanizálására tett kísérletek eddig nem sok eredményt hoztak. *A legtöbb elasztomert megtámadja a galvánfürdő,* emiatt a kemény és a lágy komponens határvonala nem éles, összemosódások, bizonytalan kontúrok képződnek. Az elasztomerek egyes összetevői ugyanakkor a galvánfürdő minőségét rontják, ill. az elasztomer a fürdőből felvesz olyan vegyi anyagokat, amelyek később a felületre migrálnak.

A jelenleg alkalmazott technológia legnagyobb hátránya a nagy munkaigény, mert egyes műveleteket csak kézi erővel lehet elvégezni. Az eljárás nagyon drága szerszámot igényel, és a sok selejt is növeli a költségeket (1. ábra). A **Procter & Gamble** cégnél ezért nagy erővel próbálták kifejleszteni azt a technológiát, amellyel a kész formadarab egyszerűen és rövid idő alatt, kevés selejt képződése mellett szelektíven galvanizálható. Ehhez egy olyan elasztomerre volt szükség, amelyet nem támadnak meg a savas oldatok, és úgy kellett a fémnek a kemény műanyagon megtapadnia, hogy az pontosan az elasztomer határáig terjedjen és ott éles határvonalat alkosson.



1. ábra A kétkomponesű fröccsöntött kemény/lágy formadarabok szelektív galvanizálásának folyamata a jelenlegi és új kísérleti módszer szerint

Első lépésként számos ismert elasztomer galvanoldatokkal szembeni ellenállását vizsgálták. A vegyszeres kezelés után a próbatesteket meleg kemencében öregítették

annak meghatározására, hogy milyen mértékben károsodott azok anyaga. Ennek ismeretében egyes elasztomereket úgy módosítottak, hogy képesek legyenek elviselni a galvanizálás körülményeit. Különböző anyagkombinációkkal és eljárásokkal vizsgálták a feldolgozhatóságot és a sorozatgyártásra való alkalmasságot. A galvanizált darabok vizuális ellenőrzésekor az összbenyomást és a felületminőséget, a kézi terhelés hatását, a bevonat épségét, a kontúrok élességét vizsgálták. Ugyanezt megismételték a 125 °C-os 96 h időtartamú öregítés után is. Mérték az elasztomer és a kemény műanyag tapadását a folyási út függvényében galvanizálás előtt és után. A vizsgálatok kiterjedtek az esetlegesen felszínre kerülhető mérgező anyagokra (pl. krómvegyületek maradékára), a darabbal érintkezésbe kerülő anyagokkal szembeni vegyszerállóságra, a galvanizálás utáni színazonosságra vagy színváltozásra.

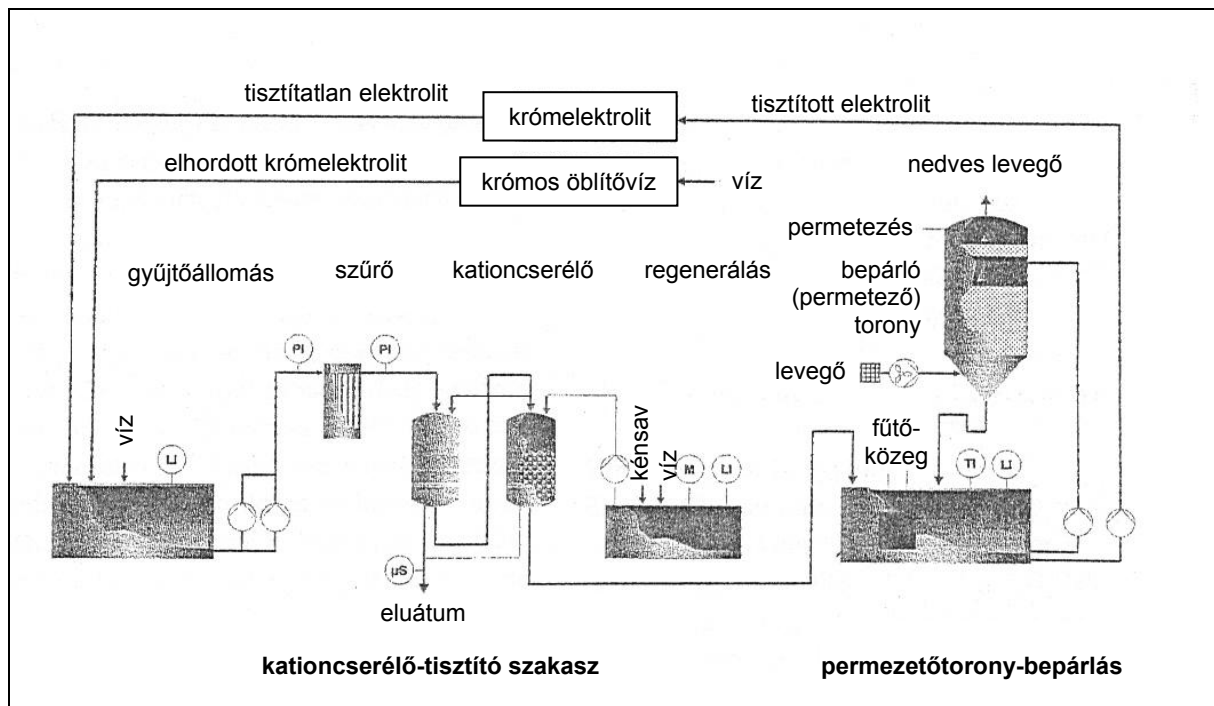
A kísérletek bebizonyították, hogy lehetséges a kétkomponensű fröccsöntött darabok szelektív galvanizálása. Az eljárás rövidebb, kevesebb lépésből áll, mint a jelenleg alkalmazott módszer (lásd az 1. ábrában), a logisztikai és a szerszámköltségek is lényegesen kisebbek. Csökken a hibalehetőség, a kísérletek alatt a selejt <3% volt. Funkciós elemek, pl. membránkapcsoló beépítése is lehetséges, ezzel további költségek takaríthatók meg. Ez a technológia széles körben alkalmazható, az állvány- és keretbevonatoktól és épületdíszítésig. Az elasztomer átlátszó, ezért tetszőleges színűre színezhető.

A krómfürdő regenerálása és újrafelhasználása egy galvanizálóüzemben

Egy svájci automatikus galvanizálóüzemben fürdőszobai szerelvényeket látnak el díszítő krómozással. Az előkészítő műveletek alatt ötször alkalmaznak vegyszeres oldatot vagy öblítést, majd egyszer áramló vízben, egyszer pedig meleg vízben öblítenek. Magát a galvanizálást 190–220 g/l koncentrációjú krómsavas (CrO_3) oldatban végzik, ebben 50 ml/l a katalizátor, a veszteség (elhordás) $0,25 \text{ l/m}^2$. A felhasznált technológiai oldatok vagy az öblítővizek korábban a szennyvizet gyarapították. Az üzemben óránként 40 m^2 felületet tudnak krómbevonattal ellátni, a munkaidő napi 10 óra.

Már az 1980-as évek végén felmerült annak az igénye, hogy a felhasznált oldatokból és az öblítésre használt vízből visszanyerjék a még feldolgozható anyagokat, és azokat visszavezessék a folyamatba. Ilyen célra különböző fizikai eljárások léteznek: elpárologtatás, bepárlás, ioncsere, kicsapás, elválasztás, UV oxidáció, mikroszűrés stb. Ezek a módszerek akkor igazán hasznosak, ha beilleszthetők a technológiai folyamatba. A fő cél azonban az volt, hogy a krómfürdőt (krómelektrolitot) tudják regenerálni és annak krómsavtartalmát tudják ismételten felhasználni. Olyan automatikus visszaforgató rendszert szerettek volna beállítani, amelyben a híg öblítőoldatokkal felhígítják a regeneráláshoz túl tömény krómfürdőt, egyúttal megnövelik az öblítővíz töménységét, így a keverék alkalmassá válik a regenerálásra.

A galvanizáló cég 1991-ben vásárolt egy új krómozóautomatát (gyártója a **ProWaTech AG, Prozess- und Abwassertechnik**, Flaach, Svájc), amelybe be volt építve a krómsavvisszanyerő berendezés. Az utóbbi vázlata a 2. ábrán látható.



2. ábra Az automatikus regeneráló és visszavezető rendszer vázlata

A visszaforgató berendezés egyik fontos része a két sorba kötött kationcserélő tartály, amelyhez automatikus gyantaregeneráló egység tartozik. Az öblítővízzel kevert krómelektrolit (max. 100 g/l CrO_3 -ig hígítják) a gyűjtőtartályba kerül, innen szivattyúk nyomják fel egy szűrőn keresztül az első ioncserélő tartályba. A kationcserélő gyanta valamennyi szennyező kationt [réz, cink, vas, króm(III)] abszorbeálja, és helyette hidrogéniont ad le az áramló oldatba. Ha a gyanta telítődött, híg kénsavval regenerálják. Kapacitása 90 ekvivalens kation [pl. 2,86 kg réz(II) vagy 1,68 kg vas(III)].

A megtisztított és az öblítővízzel felhígított krómelektrolitot a bepárlótoronynál lévő tartályba szivattyúzzák, 65 °C-ra melegítik, majd felnyomva a torony tetejére, ott szétpermetezik. Az oldat a toronyba épített csepegtetőtesteken keresztül jut vissza a gyűjtőtartályba, eközben víztartalma jelentős része elpárolog, amihez hozzájárul az ellenáramban befűjt levegő is, amely felül egy demiszteren (párakiválasztó) keresztül a szabadba távozik. A megfelelő koncentrációjúra besűrített krómsavoldatot automatikusan visszajuttatják a krómfürdőbe. Ez az oldat nemcsak az eredeti krómelektrolit krómtartalmát juttatja vissza, hanem az elhordás révén az öblítővizekbe került krómot is. A krómsav nagyon jól oldódik a vízben, ezért a csövek belső felületén nem képződnek lerakódások.

A teljes folyamatot szabadon programozható teljesen automatikus vezérlőrendszer irányítja.

Az új krómozóberendezésben elhagyták a nátrium-hidrogén-szulfid oldattal végzett redukciót, helyette megnövelték az öblítővíz mennyiségét.

A galvanizálóüzemben alapos elemzést végeztek az új technológia gazdaságosságának vizsgálatára. A galvanizáláskor 1000 kg krómsavból mindössze 86 kg-ból lesz krómbevonat, 914 kg elektrolitként eltávozik a krómfürdőből. Ennek az elektrolitnak a visszanyerése és újrafelhasználása nemcsak a környezetet kíméli, hanem jelentős hasznot is hoz az üzem számára (1. táblázat).

1. táblázat

A galvanizáláshoz szükséges anyagok és költségek
a visszaforgatás előtt és után

A visszaforgató berendezés használata (1991) előtt beszerezendő vagy eltávolítandó anyagok:	
Friss víz, ill. szennyvíz	75 m ³ /év (kaszádöblítéshez)
A krómfürdő veszteségének pótlásához	3800 kg CrO ₃ /év (kicsapódás, elhordás)
A krómfürdő veszteségének pótlásához	300 l katalizátor
Redukciós oldathoz	16 400 kg NaHSO ₃ /év, (40%)
Veszélyes hulladék kezelése, elszállítása	17 500 kg iszap/év (az elhordott 3,5 t CrO ₃ -ból)
A visszaforgató berendezés bevezetése (1991) után beszerzendő anyagok, ill. energia	
Krómsav	300 kg CrO ₃ /év
Katalizátor	25 l/év
Redukálószer	20 kg Na ₂ S ₂ O ₄ /év
Villamos áram	55 600 kWh/év
Regenerálás	200 l 20%-os kénsav hathetente
Veszélyes hulladék kezelése, elszállítása	150 kg veszélyes hulladék szűrőpogácsa formájában
A visszaforgatás révén elért megtakarítás	
Víz és szennyvíz (75 m ³)	262,50 CHF/év
CrO ₃ (3800 kg)	34 200 CHF/év
Krómfürdő adalékai (300 l katalizátor)	12 000 CHF/év
Redukálószer (16 400 kg NaHSO ₃)	9 020 CHF/év
Veszélyes hulladék kezelése, elszállítása	8 400 CHF/év
Összesen	63 882,50 CHF/év

Az aktuális árakkal számolva a berendezés ára kb. 140 000 CHF lenne szereléssel és a szükséges építőipari munkával együtt, és ez az összeg három év alatt térülne meg. A visszaforgató berendezés révén a vállalat üzemi költségei évente 47 250 CHF-fel csökkentek, az elmúlt 19 év alatt összesen 900 000 CHF üzemeltetési költséget takarítottak meg.

A közel 20 év tapasztalatai alapján megállapíthaták, hogy annak idején jól döntöttek, amikor a párologtatótoronyba feszültségkorrózióra érzékeny PVC helyett rend-

kívül ellenálló poli(vinilidén-fluorid)-ból (PVDF) és poli(tetrafluor-etilénből) készített csepegtetőtesteket építettek. A krómfürdő közelében álló tornyon a korrózió legkisebb nyoma sem látható. Ki kellett azonban cserélni a torony tetején az eredetileg polipropilénből készített demisztart PVDF elemre. A nikkelfürdőből a krómozórendszerbe kerülő kloridot időnként (kb. ötévente) ezüsttel hatástalanítják. A bepárlótartályt korábban árammal fűtötték. Ma alternatív megoldásként fűtőközeggel, pl. távhővel is lehet a tartályt fűteni.

Összefoglalva megállapítható, hogy eredményes visszaforgatás csak akkor jöhet létre, ha megteremtik az eljárásban alkalmazott vegyi anyagok, a gyártóberendezések és a visszaforgató berendezések tökéletes „összjátékát”. A nedves felületkezelő eljárásokat alkalmazó cégek számára ma már kínálnak visszaforgatást lehetővé tevő berendezéseket.

Összeállította: Pál Károlyné

Görich, G.; Graf, S. stb.: Selektiv galvanisieren = Kunststoffe, 100. k. 1. sz. 2010. p. 43–45.
Hauser, H.: Prozessintegriertes Recycling am Praxisbeispiel von Dekorativverchromen = Umwelttechnik Schweiz, 46. k. 4. sz. 2010. p. 10–12.

Egyéb irodalom

Mit Gas in Form bringen (Alakadás gázzal) = Kunststoffe, 99. k. 9. sz. 2009. p. 28–29.

Wasser erleichtert (A víz megkönnyíti – a hőre lágyuló műanyagok fröccshabosítását) = Kunststoffe, 99. k. 11. sz. 2009. p. 43-47.