

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №3 за 2005 год

Электроосаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2003-2004 годы (часть 2). <i>Елинек Т.В.</i>
Экология	<p>Извлечение кадмия из аммиакатных промывных растворов электролизом с углеродными проточными электродами. <i>Варенцов В.К., Варенцова В.И.</i></p> <p>Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий и промывных вод. <i>Сироткин В.И., Казакова К.В., Кругликов С.С.</i></p> <p>К вопросу о необходимости изоляции подвесных приспособлений. <i>Домрачев Р.А., Шишкина С.В., Мамаев В.И.</i></p>
Ответы на вопросы читателей	О преимуществах метода вакуумного испарения сточных вод для очистки сточных вод гальванических производств. <i>Мазур В.А., Виноградов С.С.</i>
Производственный опыт	Опыт использования установки очистки сточных вод с вакуумным выпариванием. <i>Фирсова Л.П., Карышев С.Б., Домрачев Р.А., Шишкина С.В.</i>
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов

**Успехи гальванотехники  
Обзор мировой специальной литературы  
за 2003-2004 годы**

**Елинек Т.В.**

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International  
Literature 2003-2004**

**Jelinek T.V.**

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der internationalen  
Fachliteratur 2003-2004**

**Jelinek T.W.**

**3. Предобработка**

**3.1. Очистка и обезжиривание, электролитическое глянцеование**

Как и в предыдущие годы, стоимость утилизации отходов определяет тенденции в разработке методов очистки и обезжиривания. Поэтому разрабатываются методы и установки, в которых количество отходов, подлежащих утилизации, сводится к минимуму.

В обзорах [54, 101, 278, 447] проведена классификация и сравнение существующих методов очистки, а также сформулированы критерии выбора метода очистки для конкретных случаев. Имеется также соответствующий обзор различных методов очистки [639] и публикации по фундаментальным основам очистки поверхности [718, 720, 953]. В [929] разработан метод определения концентрации твердых частиц на поверхности. Все результаты трудов в этой области заложены в банк данных (<http://www.bauteilereinigung.de>) [6, 187, 358].

Ведутся исследования с целью создания «водных» способов очистки изделий (например, перед нанесением порошковых покрытий), не сопровождающихся образованием сточных вод, в частности, с использованием каскадной промывки и сушки [78]. Сами обезжиривающие растворы можно очищать с помощью центрифугирования, ультрафильтрации и других методов с одновременно точной корректировкой состава растворов [448, 638]. Интересные примеры в области методов очистки измерительных приборов приведены в [716], в [719] описан метод струйной очистки железнодорожных вагонов, а в [797] – однокамерная универсальная установка для очистки поверхности изделий из

стали, алюминия и пластмасс. При очистке мельчайших изделий сначала большая часть масляных загрязнений удаляется при центрифугировании, а затем дальнейшая очистка, промывка и сушка осуществляются в барабане [637, 876].

Применение нехлорированных углеводородов (KW), несмотря на пожароопасность, все время расширяется за счет совершенствования оборудования, в котором интенсификация процесса обезжиривания осуществляется с помощью ультразвука, флотации и вакуумной сушки. В этом случае KW могут вполне заменить методы, где используются хлорированные углеводороды (СКW) [3, 194, 280, 451]. Переход от обезжиривания в растворах к использованию KW при очистке измерительных ячеек прецизионных весов позволяет использовать прилагательные «чистый» и «экономичный» [272, 640].

В тех случаях, когда не удается достичь нужной степени очистки без СКW (например, при очистке спиральных пружин) можно использовать СКW, но в установках капсульного типа [273, 552].

Для получения особенно чистых поверхностей в [193, 874] изучены возможности метода электролитического глянцеования. Но применение этого метода зависит от материала, который при травлении должен гомогенизироваться [599, 954]. Качество получаемой поверхности при использовании электролитического глянцеования зависит от взаимного расположения изделия и электродов в ванне [362]. Конструкционные стали можно очищать в электролитах электролитического глянцеования, если они там травятся химически [880]. Этот метод можно использовать и для снятия заусенцев [553, 798].

Глубокую очистку поверхности можно осуществить, используя комбинацию водной очистки и очистки в углеводородах в многокамерной установке, в которой можно производить не только комбинированную очистку, но и очистку с использова-

\* Перевод 2-ой части обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2005, No1, S. 42-71. Первая часть обзора опубликована в настоящем журнале №2, т. XIII, 2005 г.

нием только одного метода [446]. В [449] комбинированный метод использовался для очистки сопел, предназначенных для печатания чернилами в струйных принтерах. При очистке ультразвуковых или компрессионных датчиков [597], а также различных электронных компонентов, где есть места, требующие разной степени очистки, можно проводить селективную очистку (там, где нужно, использовать тонкую очистку, а где не нужно – более грубую очистку) [721].

Максимально загрязненные детали перед, например, азотированием следует обезжиривать сначала в водном растворе, затем в КВ и после этого в спиртосодержащем растворе [878].

Возможности использования ультразвука для интенсификации процесса очистки в различных средах изучены в [875], а применительно к травлению титана в [952]. Подобного же эффекта интенсификации можно достичь с помощью более дешевого метода вибрационной очистки [877].

### **3.2. Механическая обработка поверхности**

Особый интерес вызывает метод «пескоструйной» обработки с использованием в качестве «песка» замороженных гранул  $\text{CO}_2$ , с помощью которого можно решить многие проблемы, связанные с очисткой поверхности изделий. Замороженные капсулы  $\text{CO}_2$  воздействуют на поверхностные загрязнения по двум механизмам: разрушение и удаление загрязнений за счет их охрупчивания при «холодном шоке» и просто механическое воздействие. В конкретных случаях действуют либо оба механизма сразу, либо по одному. Как правило, на поверхность изделия направляется с большой скоростью поток замороженных частиц  $\text{CO}_2$  в виде гранул. В [1] изучено влияние параметров струи частиц  $\text{CO}_2$  на скорость снятия поверхностного слоя, а в [97] – на свойства облученной поверхности, в которой одновременно с ростом внутренних напряжений сжатия возрастает и твердость. Эти гранулы можно купить, а можно использовать осколки, которые сами образуются при прохождении гранул через «выстреливающий патрон» [192]. Гранулы при одноструйном методе увлекаются с поверхности изделия потоком воздуха, а при двухструйном методе необходимо понижать давление воздуха у поверхности изделий [550]. Для чувствительных к механическим нагрузкам и сложных по форме изделий в [548] развивается так называемый сублимационный импульсный метод, когда на поверхность одновременно из двух сопел направляются пары жидкого  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . При смешивании  $\text{CO}_2$  сублимируется и воздействует на поверхность за счет «холодного шока», а газообразный азот ( $\text{N}_2$ ) механически отделяет загрязнения.

При пневматической пескоструйной обработке можно смешивать кварцевый песок с более дешевым шлаком от металлургических производств [2]. Для снятия лаковых покрытий в [7] использовались шарики из пластмасс, а в [275] стеклянные шарики для обработки механически чувствительных поверхностей. Обработка шариками влияет на внутренние напряжения в поверхностной области [869]. При техническом обслуживании железнодорожных вагонов они подвергаются очистке с помощью струй как снаружи, так и изнутри [188], причем пескоструйные устройства типа вращающихся колес с соплами соответствующим образом располагаются в установках для очистки, которые перемещаются вдоль вагона [191, 276, 635]. Для ремесел, в которых производятся произведения искусства, в [189] разработан метод струйного распыления расплавленного металла. На гальванических предприятиях с помощью струйной обработки очищаются подвески [794].

В [5] разработаны маленькие турбины, которые могут быть использованы для пескоструйной обработки на малых предприятиях. В [279] представлены новые конструкции турбин для пескоструйной обработки с низким расходом обрабатываемого средства [279].

Водная струя высокого давления может создавать на поверхности глубокую шероховатость без повреждения поверхностного слоя, а может «мягко» снимать заусенцы [98]. Поэтому этот способ применяется вместо щеток при обработке стальных лент [551]. Для очистки сильно загрязненных поверхностей можно применять струйную водную очистку в комбинации с другими методами [632].

Отдельные статьи посвящены различным типам гладкого шлифования и применению этого метода [99]. При обработке чувствительных изделий лучше использовать установки, производящих очистку с помощью центробежных сил, чем вибрационные установки [4, 195]. Важным является и выбор материала для струйной обработки, который был бы оптимальным для обрабатываемого материала [190]. Точно также необходимо выбирать тип шлифующего порошка, а также метод шлифования (барабан, вибратор и др.) [641]. Шлифовальные установки в настоящее время полностью автоматизированы и часто прямо интегрированы в производственный цикл изготовления изделий [549].

Для шлифования лент сегодня используются жесткие ленты с нанесенным на них твердым порошком, которые при контакте с обрабатываемой поверхностью могут создавать, если это необходимо, структурированную шлифованную поверхность [798]. С помощью этой ленты можно прово-

дить шлифование с использованием токарного [96], лазерно управляемого волоочильного станка [183, 184], а также двухленточных машин, используемых для кругового шлифования трубок [636]. Влияние параметров шлифования [793, 795] и параметров обработки с помощью щеток на качество шлифования изучено в [357], а критерии выбора полировальной пасты изложены в [102].

### **3.3. Предобработка пластмасс**

Повышающаяся конкуренция в области создания легких конструкций из алюминия или стали по отношению к конструкциям из пластмасс заставляет создавать новые пластмассы с необходимой палитрой свойств. В этой конкурентной борьбе главное место отводится технике обработки поверхности, перед которой ставятся новые задачи как технические, так и экономические. Так, исследование механизма сцепления металла и полимера, показало, что на прочность сцепления влияет не только шероховатость поверхности, но и тип пластмассы и продукты реакции пластмассы с Cr и Cu [204]. Чтобы выполнить конкурентные требования, которые предъявляются к металлизированным пластмассам, необходимо учитывать не только химические свойства подложки, но и метод нанесения покрытия [653].

Хорошее сцепление с такими температуроустойчивыми пластмассами, как полифенилсульфид, достигается путем использования комбинированного метода: сначала коронный разряд, а затем травление в растворе  $H_2SO_4$  или триоксида S [188, 884]. Селективная металлизация MID-изделий из температуроустойчивого материала состоит из двух этапов: восстановление металлов из металлоорганических соединений, а затем лазерное структурирование [589]. При восстановлении проводящих дорожек при ремонте печатных плат лучше Ag-содержащий лак наносить не кисточкой, а напылением [45]. В [561] описаны методы, в которых обработка в смеси хромовой и серной кислот заменена на обработку в перманганат-содержащих средах. В [119] в качестве электропроводящего слоя перед нанесением металлического покрытия предложено использовать слой из сульфида кобальта, способ осаждения которого разработан в этой же статье. Проблемы при получении электропроводящих пластмасс обсуждены в [969].

С помощью плазменной предобработки пластмасс перед лакированием можно добиться на поверхности большой концентрации активированных OH-групп и оптимальной шероховатости в условиях или низкого давления [100, 450], или вообще без вакуума [40]. На полипропилене можно добиться хорошего сцепления с лаковым покрытием с помощью специального грунтового слоя [923].

## **4. Гальваническое осаждение металлов**

### **4.1. Общие вопросы**

Исследование механизма гальванического осаждения металлов тесно связано с изучением структуры двойного слоя на катоде, в котором происходят различные адсорбционные и другие реакции [14]. Процесс возникновения двойного слоя и его состав можно смоделировать [23]. Процессы в двойном слое и специфическая адсорбция ионов зачастую определяют кинетику осаждения металлов [365]. Модель для расчета структуры и состава сплавов создана в [452] с учетом времени пребывания отдельных атомов на их позициях в кристаллической решетке и скорости осаждения.

Из величины напряжения при пульсирующем токе осаждения в паузе можно установить структуру двойного слоя и рассчитать скорость осаждения металла, что особенно важно при использовании барабанного способа [11]. Из коэффициентов активности поверхностно-активных веществ можно рассчитать термодинамические параметры адсорбции [445].

Важнейшим параметром, характеризующим электролитическое осаждение, является относительное движение на фазовой границе поверхность/электролит и оно зависит от того, как электролит подается на поверхность электрода [963]. Барботаж пузырьками воздуха в ряде случаев обладает преимуществами [976]. Использование ультразвука создает и разрушает кавитационные пузырьки, что оказывает значительное влияние на скорость осаждения, величину зерна, структуру и растворение анода [110]. Движение противоилектрода при тампонном электроосаждении значительно улучшает прочность сцепления покрытия [26]. Соответствующим образом управляемая фильтрация не только позволяет выполнять собственные задачи, но и создавать равномерные гидродинамические условия в электролите [459]. Влияние различных гидродинамических условий на транспорт вещества изучено в [647] путем осаждения меди на ступенчатый цилиндрический катод.

Сравнение рассеивающей способности путем измерения выхода по току и поляризационных измерений показало, что щелочные электролиты обладают более высокой рассеивающей способностью, чем кислые [369].

В гальванотехнике применяются около 500 комплексобразующих соединений, которые часто образуют с металлом покрытия многоступенчатые соединения в форме катионов или анионов [461]. В общем, состав добавок влияет как на свойства электролитов, так и на свойства покрытий, и поэтому с помощью добавок можно управлять процессом электроосаждения [800].

Влияние добавок в [855] объясняется либо адсорбцией или физически через их структуру.

В целом ряде статей приведены примеры того, как гальванические предприятия решают возникающие проблемы [643, 645, 722, 723, 897, 963]. Например, «ненастоящие подгары» на хромовых покрытиях объясняются наличием в электролите микроэлементов, которые пассивируют промежуточный Ni-подслой [975]. Растворением Al-покрытий занимались в работе [644], в [806] – методами удаления покрытий из благородных металлов, в [649] – предобработкой керамики перед нанесением гальванических покрытий.

#### **4.2. Хром**

В немногих работах по хромированию показано, что при использовании в качестве катализатора  $H_2SO_4$  покрытия получают с меньшими внутренними напряжениями и более твердыми, чем при использовании в качестве катализатора кремнефторводородной кислоты [109]. Содержание водорода в хромовых покрытиях, осажденных пульсирующим током, значительно выше, чем при использовании постоянного тока [564], хотя при использовании пульсирующего тока низкой частоты улучшается коррозионная стойкость хромовых покрытий [655]. С помощью внедренных в хромовое покрытие наночастиц можно внести в это покрытие определенную самоорганизацию и получить при этом покрытие с совершенно другими свойствами [455].

В электролитах на основе Cr(III) получаемые покрытия отличаются от «обычных» по твердости, коррозионной стойкости и цветовому тону [559]. pH этих электролитов можно стабилизировать, если вести электролиз в трехкамерной ячейке с использованием анионо- и катионоактивных мембран [104]. Хорошие результаты получаются, если добавлять в эти электролиты щавелевую кислоту и соль никеля. В этом случае из электролита осаждаются Cr-2%Ni-покрытия с выходом по току до 30% [960].

Будущее твердого хромирования зависит от решения таких проблем, как надежное объяснение механизма осаждения твердого хрома и повышение его выхода по току [19]. Выхода по току вплоть до 25% можно достичь, если в электролит хромирования вводить органические добавки [556], которые не указаны.

Низкий выход по току является причиной поиска альтернативы хромированию, причем наряду с использованием электролитов с низким содержанием хрома и выходом по току 20–22%, предлагается использовать (правда под вопросом) Ni-покрытия, осаждаемые из сульфатных электролитов [282, 367]. Сравнение всех альтернативных методов с точки зрения экологии показывает, что

«нормальное хромирование» из электролитов на основе Cr(VI) пока обладает меньшей токсичностью, чем альтернативы [881].

#### **4.3. Медь и ее сплавы**

Механизм электроосаждения меди из кислых электролитов изучался на вращающемся электроде и было установлено, что восстановление Cu(II) до Cu(I) является обратимым процессом, а Cu(I) до Cu(0) – только незначительно обратимым [650]. Интенсивность коррозии мелких изделий в кислом электролите меднения зависит от перемешивания электролита, а такую же зависимость от химического состава электролита найти не удалось [202]. Направление в развитии кислого меднения сводится к поиску таких добавок, с помощью которых можно было бы осаждавать медные покрытия со свойствами, которые удовлетворяли бы электронную промышленность, и заменить дорогой процесс химического меднения [465]. Ингибирующий эффект добавки 3-тиотиол-1-пропансульфоновая кислота был обнаружен в [957].

При поиске замены цианистых электролитов в [888] были получены хорошие результаты при работе с сцинимидными комплексами меди.

Если промежуточный подслоем из меди в системе покрытий Cu/Ni/Cr наносить из сульфатного электролита, то коррозионная стойкость всей системы покрытий возрастает [218]. Сравнение износостойкости различных композиционных покрытий на основе меди показало, что наилучшими трибологическими свойствами обладает покрытие Cu-SiC [739]. Алмаз и корунд по-разному влияют на твердость, износ- и коррозионную стойкость композиционных покрытий на основе меди [882].

Согласно способу “Danascener”, планаризация маленьких электропроводящих поверхностей на полупроводниках осуществляется с помощью профильного электролитического осаждения меди с различной формой тока [805]. Окрашенные Cu-слои, получаемые из щелочного электролита на основе сульфата меди, состоят из гидроксидов и оксидов меди и в зависимости от толщины меняют свой цвет от золотисто-желтого до красного. К тому же эти слои обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем химически осажденные Cu-покрытия [103]. Из электролитов для осаждения Cu-Sn (бронзовых) покрытий можно получать покрытия с разной окраской и другими хорошо регулируемыми свойствами, поскольку содержание олова в покрытии легко регулируется условиями электроосаждения [108].

Значение, которое медь играла в истории человечества, отражено в серии почтовых марок [182].

#### **4.4 Никель и его сплавы**

Осаждение композиционных Ni-покрытий в

обзорный период вызывало большой интерес. Сравнение коррозионной стойкости и износостойкости Ni-покрытий с различными наполнителями, а также в зависимости от их концентрации в покрытии и размеров зерен, показало, что такой тип покрытий может применяться в самых различных областях [8, 366]. Добавка сахарина при осаждении композиционных покрытий улучшает распределение второй фазы в покрытии и снижает агломерацию частиц [964]. Высокая твердость и хорошее распределение второй фазы достигается также при использовании пульсирующего тока и анодов большой площади [283]. Интенсивность разрушения добавок сахарина и метилсахарина зависит от состава электролита, но метилсахарин всегда разрушается меньше [21]. Свойства электролитов подблестящего никелирования на сульфатной и сульфаматной основах сравнивались в [371]. Электролиты никелирования не закрывают дефектные места и поэтому необходимо тщательно соблюдать параметры процесса [453].

Интересным является применение композиционных покрытий для осуществления точечных контактов на очень маленьких поверхностях. В этом случае конусообразные частички алмаза, включенные в Ni-покрытие, как бы впрессовываются в контактной зоне. В установке для осаждения композиционных покрытий по способу с барабана на барабан (reel-to-reel) имеется специальное устройство для выравнивания концентрации алмазных частиц в электролите [430, 955].

Такие особые свойства наноконпозиционных покрытий, как высокая прочность, электрическое сопротивление и стойкость против межзеренного разрушения, зависят от состояния межкристаллитных границ между зернами второй фазы и матрицей [554]. Неориентированные наноконпозиционные покрытия с частицами корунда обладают очень высокой коррозионной стойкостью [674].

Для целей микротехники сплав Ni-W в [17] осаждался из электролита, содержащего сульфат никеля, вольфрамат натрия, цитрат натрия, хлорид аммония и борид аммония. Электролит для осаждения Ni-W-покрытий с малыми внутренними напряжениями описан в [463], но, правда, используемые добавки не приведены.

#### **4.5. Цинк и его сплавы**

Если осаждать из слабокислых электролитов цинкования композиционные покрытия с концентрацией в них второй фазы до 20%, то коррозионная стойкость этих покрытий не будет отличаться от чистого Zn-покрытия [9]. Механизм осаждения цинка на электролитически или механически полированный субстрат заключается в том, что сначала на поверхности образуется  $Zn(OH)_2$ , который

затем восстанавливается до металлического цинка [956].

Исследование влияния различных добавок в цинкаты электролитах показало, что желатина и аскорбиновая кислота способствуют созданию однородной структуры, а триэтанолламин и декстрин снижают скорость выделения водорода и повышают растворимость цинка [284].

Zn – 20%Mn-покрытия с высокой коррозионной стойкостью можно получать из сульфатно-цитратных электролитов с хорошим выходом потока [959]. При исследовании Zn-Co-покрытий было обнаружено, что верхний слой покрытия содержит только ZnO, а более нижние слои содержат и цинк и кобальт в металлическом состоянии [958].

При эксплуатации растворов цинкования в [725] рекомендовано проводить сравнение на ячейке Хуллы лабораторных и рабочего электролита, а затем выявлять причину дефектов путем исследования на той же ячейке Хуллы, меняя состав рабочего электролита. Поскольку состав покрытий Zn-Ni сильно зависит от плотности тока, в [890] разработаны специальные экраны и подвески, способствующие равномерному распределению тока.

#### **4.6. Покрытия из благородных и других металлов**

Осаждение золота из сульфитного электролита протекает в две стадии, поскольку на катоде имеет место одновременно и пассивация электрода и осаждение металла [22]. Для замены цианистых электролитов в [454] исследовались комплексы Au на основе тиосульфата и сульфит-тиосульфата [454]. Для твердого золочения печатных плат в [286, 496] разработан электролит на базе цианоурата. Вместо вызывающего аллергию Au-Ni-покрытия в [20] рекомендовано для изготовления полых украшений использовать гальванически осажденный сплав Au-Sn. Влияние режимов электролиза на процесс осаждения сплава Au-Sn исследовалось в [197, 730]. Использование пульсирующего тока при осаждении покрытий сплавами Au-Ni и Au-Co позволяет снизить пористость этих покрытий [363]. Тенденции в развитии оборудования для селективного осаждения покрытий из благородных металлов на маленькие контактные поверхности в непрерывном режиме описаны в [289, 375, 456].

В качестве покрытий для контактов используют платиновые металлы и сплав Pd-Ni, для высокоскоростного осаждения которого (до 80 А/дм<sup>2</sup>) разработан специальный электролит [55]. В [464] разработан способ получения окрашенных в черный цвет Pd-20%Ni-покрытий взамен черных Ni-покрытий, вызывающих аллергию [464]. Рений, который можно использовать в качестве промежуточных барьерных покрытий и в элементах накопителей

памяти, осаждается как электролитически, так и химически [107]. В [563, 799] дан обзор по осаждению индия из различных электролитов, в том числе и цианистых, а в [866, 867] обзоры по осаждению платины. Сульфитный электролит для осаждения тонких родиевых покрытий на золото разработан в [890], а процесс осаждения Co-Pt-покрытий изучен в [648].

Обзор, посвященный техническому применению благородных металлов в электронике, опубликован в [460], а статья по проблемам хранения больших количеств благородных металлов в связи с ограничениями, накладываемыми антитеррористическим законодательством США, в [666].

Осаждение покрытий из алюминия (например, на Zn-покрытия) из апротонных электролитов вместо хроматирования в растворах на основе Cr(VI) опять становится актуальным [802]. Оптимизированные способы осаждения алюминия описаны в [5, 105, 591].

В [287, 374] разработаны электролиты для осаждения блестящих Sn-покрытий, которые устойчивы к образованию вискерообразования и поэтому могут заменить покрытия сплавом Sn-Pb, а в [376] электролит для осаждения Sn-Bi покрытий, также устойчивых к вискерообразованию. Обзор по использованию метансульфоновой кислоты в гальванических электролитах и, в частности, в электролитах для осаждения олова дан в [651, 652].

Твердые и износостойкие Pb-покрытия можно осаждать из фторборатного электролита с добавкой Te [15].

Коррозионно-стойкие с малыми внутренними напряжениями покрытия сплавом Ni60Fe40 можно получать из хлоридных электролитов при определенных режимах электролиза [525]. Осаждение Fe-покрытий, содержащих Cu, в [18] осуществлялось из электролита, содержащего сульфаты обоих металлов. Свойства покрытий Fe-Mo, используемых в качестве защитного слоя на анодах в хлорных электролизерах, не зависят от параметров осаждения [201].

### **5. Бестоковое осаждение металлов**

Важнейшими проблемами все еще малоприменяемого химического никелирования является улучшение свойств Ni-покрытий, уменьшение стоимости и повышение экологичности [731, 562, 565, 566].

Для решения проблемы улучшения свойств в [27, 138] изучен процесс осаждения покрытий Ni-W-P из щелочных растворов. При определенных нагрузках хорошие результаты показывает композиционное покрытие Ni-P-тефлон, для осаждения которого в [654] разработан хороший смачиватель. Для этих же целей в [809] рекомендовано использовать покрытие Ni-P-MoS<sub>2</sub>, в котором содержится 8,65%Mo и 7,4%P. Интересными свойствами

обладают Duplex-покрытия, состоящие из 10 мкм Ni-B-покрытия (нижний слой) и 10 мкм Ni-P-покрытия (верхний слой) [810]. Если химическое Ni-покрытие работает в паре трения, то степень износа покрытия можно определить, если встроить в него флуоресцирующие частички [113].

В [112] изучено влияние различных добавок к растворам химического никелирования на коррозионную стойкость. Показано, что тиомочевина и свинец снижают коррозионную стойкость, однако, в первом случае эту потерю можно компенсировать более высоким содержанием фосфора в покрытии. Добавки монодикарбоновых кислот, янтарной кислоты и фторидов действуют в отношении коррозионной стойкости положительно [377]. Хорошего сцепления между химическим никелем и подложкой из алюминия можно добиться с помощью цинкатной обработки и последующего нанесения «толчкового» слоя никеля [28].

Важнейшей возможностью для снижения стоимости является повышение устойчивости раствора химического никелирования к повышению концентрации сульфатов и фосфитов. С этой целью в [466] разработан не содержащий сульфатов раствор, в котором в качестве «металлоносителя» используется соль гипофосфита и который имеет устойчивость 22 МТО (примерно, можно высадить 110 г Ni хорошего качества из литра раствора). Используемый в качестве «носителя металла» метансульфонат показывает лучшие результаты, чем гипофосфит, поскольку растворимость метансульфоната Ni выше и раствор нужно меньше корректировать [291].

Устойчивости в 135 МТО можно достичь путем непрерывного удаления из раствора мешающих соединений с помощью электролиза [203, 290, 398].

В отношении защиты окружающей среды каждый год идет поиск катализаторов, не содержащих Pb, и одновременно поиск оптимального соотношения между стабилизатором и ускорителем [732].

Полученные химическим путем композиционные Cu-SiC-покрытия обладают в 4–5 раз большей твердостью, чем медные покрытия [52, 114]. В [733] показано, что для химического меднения печатных плат лучше всего использовать комбинацию сильного комплексообразователя (ЭДТА) и слабого (триэтанолламин).

При химическом золочении сложных элементов транзисторов достигается очень высокая равномерность распределения покрытия [268]. Химическое оловянирование печатных плат с минимальной возможностью образования вискерообразования разработано в [431, 567]. В [966] наноконпозиционные покрытия на основе Ag наносились на предварительно медненные шарики из SiO<sub>2</sub>.

### 6. Установки и оснастка

Используемые в промышленности гальванические установки в зависимости от их назначения и наличия вредных и опасных веществ должны иметь специфическое оборудование [397]. Это прежде всего выпрямители с «отфильтрованной волнистостью», работающие в определенном диапазоне напряжений [133], а также измерительные и регулировочные инструменты, специально изготовленные для гальванического производства [232, 308, 676].

Поскольку сжатый воздух относится к «дорогим веществам», всю систему, использующую сжатый воздух, необходимо тщательно проверить на протечки [138, 229, 233]. В помещениях с чистым воздухом крайне важно знать распределение частиц по размерам в подаваемом воздухе [134]. Рекомендовано воздух перед впуском в помещение подвергать воздействию низких температур и пропускать его через ткань [234]. Роботы новой генерации могут захватывать изделие с помощью «руки, сгибаемой в локте» [235], а другие обладают такими «гибкими конечностями», что могут равномерно загрузить все «гальванические окна» [305]. Для сушки за короткое время используется микроволновое излучение [271], которое благодаря высокой плотности энергии, попадающей на поверхность, быстро ее высушивает [392].

Интегрированное управление осуществляется в том случае, когда гальваническое предприятие сдается «под ключ» [137]. В случае управления Power&Free пол должен быть поворотным с тем, чтобы транспортировать тяжелые изделия [494]. Следует учитывать, что любой коммерческий продукт устаревает, и через 10–12 лет его нужно заменить [495].

В [306] описана новейшая установка для обработки поверхности в растворах трехвалентного хрома, в [88, 489] – специальная многоцелевая гальваническая установка (от обработки печатных плат до гальванопластики) для авиастроительных предприятий, а в [492, 787] – установка с линией, которая может легко перестраиваться под линию цинкования, хромирования или никелирования. Интересными являются гальванические установки, в которых изделия с целью экономии места рабочего времени не крепятся на подвесках, а просто лежат на сетке [493]. Установки для селективного высокоскоростного осаждения металлов могут быть оборудованы самыми разнообразными устройствами, обеспечивающими гибкость в работе [557, 558, 642, 961].

Моделирование установок производится не только для облегчения процесса конструирования, но и для поиска ошибок или преимуществ [685]. При перестройке очистительных установок лучше всего для очистки изделий использовать барабанную технику, которая повышает степень очистки изде-

лий [717]. В [816] описана вертикальная установка для оловянирования ленты, в [825] – корзина для термообработки изделий в печи, в [826] – линия очистки, а насосы из пластмасс в [827, 828]. Установки модульного типа описаны в [830, 833]. Старую резину не следует уничтожать, а лучше использовать ее для покрытия гальванических ванн [394].

### 7. Обработка поверхности алюминия и магния

Высокой коррозионной стойкости изделия из алюминия достигают после их анодирования в сульфаниловой кислоте и последующим уплотнением в триэтаноламине [127]. В [215] проволока анодировалась со скоростью 50 м/мин в установке с барабана на барабан. Анодирование пульсирующим током экономит 30% энергии [297]. Сплав AlMg3 в [298] оксидировали в растворе, содержащем молибдат. Можно повысить коррозионную стойкость с помощью золь-гель-способа, а не путем уплотнения анодированных пленок в горячей воде [664]. Очень хорошие трибологические свойства можно получить, если анодированный алюминий пропитывать сплавом Zn-In [385]. В [481] твердое анодирование пазов под поршневые кольца проводилось селективно струйным методом. Для получения износостойких поверхностей твердое анодирование в [662] осуществлялось при комнатной температуре в электролитах, содержащих сульфогалевую или малеиновую кислоты. Наилучший блеск после анодирования имеет сплав алюминия, содержащий 0,5% Mg и идущий на изготовление кузовов [738]. Методы нанесения прочносцепленных гальванических покрытий на алюминий описаны в [886].

Равномерное окрашивание анодированного Al в слегка зеленый цвет [126] достигается при использовании сульфата Sn в растворах горячего уплотнения в комбинации с движением изделия во время обработки [47]. При введении тефлона в анодированный Al можно получать покрытия со специальными свойствами для прецизионных аппаратов и медицины [48]. В отдельных случаях твердость иногда важнее трибологических свойств [128]. В [573] в анодированные слои вводили частички Au с целью улучшения терморегуляции, например, в изделиях для космических аппаратов. Методы анодирования с использованием электроискрового разряда описаны в [216, 295], а окисления в микроплазме деталей моторов в [296].

Пятилетний опыт работы с использованием методов «бесхромовой» обработки Al обобщен в [359]. В [482] использовался «бесхромовый» метод обработки ободов колес «Self Assembly Molecules». Две трети хроматов, включаемых в алюминий, приходится на сам процесс хромирования и 1/3 на пигменты, однако в последнем случае можно ис-



пользовать пигменты, не содержащие хром [574]. Для предварительной подготовки поверхности в [973] использовался раствор, содержащий фториды Zn и Ti вместо хрома. С помощью анодного оксидирования Al и последующей термообработки можно получать катализаторы для различных процессов [386]. Специальный метод анодирования [663] позволяет получать оксидный слой с очень неравномерным распределением пор с тем, чтобы на 30% повысить теплоотвод.

Для анодирования Mg в [217, 296] использовался плазмохимический метод. В [575, 576] плазмохимический метод применялся для анодирования болтов из сплава Al с целью повышения устойчивости к контактной коррозии. Коррозионную устойчивость анодированного Al можно повысить, используя обычные методы анодирования [974].

## **8. Различные другие методы обработки поверхности**

### **8.1. Конверсионные слои**

Конверсионные слои, получаемые при фосфатировании и хроматировании, имеют очень большое значение для автомобильной промышленности, и развитие этой области обработки поверхности во многом определяется требованиями автопроизводителей.

Разработка методов фосфатирования одновременно и стали и Al в одном растворе приобретает все большее значение, поскольку эти материалы «в смеси» используются для изготовления корпусов автомобилей. В присутствии фторидов в фосфатный слой на Al включается криолит, который приводит к ухудшению коррозионных свойств [117]. Исследования показали, однако, что это ухудшение можно минимизировать путем управления процессом движения изделия в ванне. Например, при концентрации Al в растворе до 20 г/л и скорости движения в 0,4 м/сек получают оптимальные результаты [468, 483, 568]. При электролитическом фосфатировании стальной проволоки в растворе, содержащем Ca, возможно его выпадение из-за выделяющегося водорода, однако, при подержании определенных рабочих условий этого не происходит [379]. В щелочных растворах лиганды фосфорной кислоты в присутствии таннина образуют очень плотные слои с высокой коррозионной стойкостью и поэтому их можно использовать в дуплекс-покрытиях [380]. В [569] обнаружено, что аморфные слои, получаемые из растворов, содержащих  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и молибдат аммония, значительно улучшают сцепление с наносимым затем порошковым покрытием, а при последующем хроматировании приобретают очень высокую коррозионную стойкость. Ренессанс испытывают методы одновременного обезжиривания и фосфатирования и

органического фосфатирования [570]. Определенные перспективы имеют методы одновременного травления и фосфатирования [813].

Исследования в области хроматирования и пассивирования направлены в настоящее время на разработку растворов, не содержащих Cr(VI). Толстослойное хромитирование (пассивирование) в растворах на основе Cr(III) является важнейшей альтернативой Cr(VI). При непрерывной очистке раствора и поддержании на определенном уровне температуры, времени экспозиции, концентрации компонентов и других факторов можно достичь более высокой коррозионной стойкости, чем при шестивалентном хроматировании [205, 656]. Этот метод с высокой надежностью используется для обработки Zn-, Zn-Fe и Zn-Ni-покрытий, но, при поддержании параметров процесса в довольно узком диапазоне [292, 467]. Это касается, в основном, поддержания pH и концентрации хрома [734, 811]. Хроматные слои, полученные из растворов на основе Cr(III), после гладкого шлифования значительно улучшают свойства болтов [288].

Для замены шестивалентного хроматирования в [206] использовалось Fe-фосфатирование с последующей обработкой в органических жидкостях. Минимальное содержание хрома в пленках можно (как это показали исследования на Zn-Fe-покрытиях) непрерывно поддерживать, если концентрацию хрома в растворе держать на нижнем пределе [658]. Хорошего сцепления лаковых покрытий с Mg можно достичь путем предварительной обработки его в растворе на основе солей Ti и Zr [891]. Способы для анодной обработки титана развиваются в [116, 118]. Воронение можно заменить многократным фосфатированием с последующим окрашиванием с оксидом Se [657].

В немногочисленных исследованиях, посвященных Cr(VI)-хроматированию, показано, что сульфаты и фосфаты Cr(VI) образуют пассивированные слои только в случае, если процесс стимулировать [115]. Восстановление Cr(VI) до Cr(III) можно регулировать с помощью изменения скорости диффузии водорода [410].

### **8.2. Горячее цинкование, струйная металлизация, плазменная обработка, диффузионные покрытия, лазерная обработка, PVD/CVD, эмалирование**

Работы в области горячего цинкования в основном направлены на улучшение свойств, например, повышение деформируемости покрытой ленты в условиях штампования [125], при легировании никелем [735]. В [46] показано, что коррозионная стойкость Zn-покрытий, полученных путем непрерывного нанесения на движущуюся ленту, ниже, чем у нанесенных на штучные изделия. Ис-

тория развития горячего цинкования изложена в [473], влияние параметров процесса исследовано в [294, 660], а механизм образования покрытия в [892].

Методы термического струйного напыления металлических покрытий описаны в [122, 571]. Особо хорошей износостойкостью обладают покрытия из смеси металла и керамики, полученных из порошков этих материалов термическим напылением [236]. Свойства таких покрытий можно улучшить с помощью ультразвука [414] или плазмы [753]. Для «температурочувствительных изделий» в [120, 661] разработан «холодный» способ, в котором адгезия достигается за счет большой скорости струи. Покрытия из электропроводящей пластмассы можно получать холодным способом [500]. Свойства электродов можно модифицировать, если в процессе струйного напыления использовать в качестве добавки нанопорошки [86].

Экономический потенциал метода плазменной обработки, используемой во многих областях, можно повысить, внедряя способы плазменной обработки при низком давлении [141, 507, 835], особенно, при нанесении коррозионно-стойких полимерных покрытий на сталь [244, 326] и при получении специальных полимерных мембран [415], а также для синтеза газов, из которых можно получать полимерные покрытия [245].

Диффузионные методы нашли новое применение при изготовлении инструментов с помощью нитроцементирования [210]. Борирование в расплаве солей для улучшения трибологических свойств изделий из литья можно заменить на плазменный метод, если отработанные соли трудно утилизировать [142, 486, 592].

Теме лазерной обработки, ее основам и возможностям применения посвящен обзор [211]. Особенности селективной обработки поверхности лазерными методами описаны в [214, 472, 598]. В [469] установлено, что лазерное облучение изменяет свойства поверхности также, как и воздействие потока шариков. Лазерная обработка значительно улучшает свойства бит для гольфа [480].

В области нанесения покрытий методами PVD/CVD (вакуумное напыление/осаждение из газовой фазы) интересным является использование DLC (алмазоподобных) покрытий [737, 680], на поверхности которых производятся поверхностные структуры [241, 242, 314, 320, 502], например, штрих-коды для сканов [243], которые обладают высокой износостойкостью при частом соприкосновении с металлическими поверхностями [246]. Осаждающиеся DLC (diamond like carbon)-покрытия методом CVD на металлические компоненты изделий значительно улучшают их свойства [248]. Нанесение покрытий из нитрида хрома методом

магнетропного распыления описано в [316], а других покрытий тем же методом в [413, 501]. Методами PVD/CVD можно наносить на поверхность оправы очков декоративные покрытия вместо Ni-покрытий, вызывающих аллергию [679]. В [315, 319, 508] описаны различные модификации этих методов, в [572] - принципы их действия, а в [317] - перспективы их развития.

Публикации по эмалированию, в основном, посвящены практическому применению в архитектуре и транспорте [300, 470] и сравнению коррозионной стойкости эмалевых и лаковых покрытий на изделиях [478]. Стойкость эмалированной стали против водородного охрупчивания изучена в [479]. Проблеме развития эмалевой индустрии посвящена статья [737].

### **8.3. Органические покрытия**

В этой области имеется большое число публикаций, поскольку эта тема касается практически всех областей экономики. Дополнительной причиной большого числа публикаций является существование многочисленных индивидуальных решений в области свойств покрытий, технологических особенностей и экологии [77, 250, 329, 610, 613, 757, 762, 767].

Лаки на водной основе имеют большой потенциал развития, поскольку с их помощью могут быть выполнены многие новые требования [331, 491, 509, 581, 602, 607, 670, 671, 914, 924, 989, 991]. Наиболее актуальной проблемой, равной по значимости проблеме замены Cr(VI) [484, 768], является проблема равномерности распределения цвета покрытия и его воспроизводимости [261, 691]. «Живучесть» лаков можно повысить путем встраивания в них наночастиц алмаза [332] или других частиц [418, 425, 511]. Многочисленные исследования посвящены особенностям поведения лаков и влиянию на их поведение технологических параметров их получения [424, 766].

Особый интерес, как уже было упомянуто, проявляется к так называемым «умным» (smart) лакам, которым могут быть использованы в качестве сенсоров, реагирующих на такие внешние раздражители, как изменение температуры и освещенности, а потому могут выполнять управленческие функции [333]. Подобный интерес проявляется также к многослойным лаковым покрытиям, состоящим из наноразмерных слоев [840].

Наряду с жидкими лаками все шире используются и порошковые лаки [82, 327, 420, 513, 603, 605, 688, 772, 773, 848, 917, 986], а также лаки в форме «slurry» (суспензии) [690]. Они обладают высокой коррозионной стойкостью [79] и хорошей декоративностью [143]. Отверждение лаковых покрытий можно проводить при низких температурах с помощью ин-

фракрасного облучения [144], а структурирование – с помощью лазера [918]. Порошковые лаки позволяют быстро изменять цвет покрытия без переналадки оборудования [76, 764, 771]. Причины возникновения дефектов в порошковых лаковых покрытиях дискутируются в [330, 756, 843]. Порошковые лаки относительно легко регенерировать [423, 406, 758].

В области технологии имеется несколько интересных статей. Так, окончание процесса покрытия можно определить во время самого процесса [259]. Много интересных решений найдено для решения проблемы снижения Overspray (рассеяние лака по стенам кабины при распылении) [148, 149, 262] и снятия дефектных лаковых покрытий [422, 514, 604, 609, 626, 915, 919, 979, 985, 987].

Проблемам расположения лакировальной техники в производственном пространстве цехов и общим вопросам технологии нанесения лаковых покрытий посвящены работы [420, 534, 759, 760, 761, 763, 765, 769, 770, 775, 779, 781]. Примеры применения различных типов сушки лакированных изделий приведены в [80, 145, 150, 260, 427, 608, 686], конструкции кабин – в [744, 774, 841, 844, 916], управление установками – в [81], регулирования установок, работающих без образования сточных вод – в [83], перестройка установки при быстрой сме-

не цвета – в [428] и характеристикам процесса лакирования – в [338]. Процессам дозирования посвящены работы [584, 845], фильтрации – [611], а применению лакировальных роботов – [257, 682]. В [147, 252, 681, 839] рассказано о некоторых специальных решениях в автомобилестроении, а в [251] – при лакировании пластмасс. Конструкции распыляющих пистолетов описаны в [254, 256, 510, 524], метод измерения вязкости внутри трубопроводов – в [265], а методы борьбы со статическим электричеством – в [146, 648]. Электролакированию посвящены статьи [253, 689, 743, 920, 980, 981, 982], регенерации – [683, 687, 922], а процессам интеграции в производство продукции – [360, 601, 742, 846]. Стоимость органических покрытий можно уменьшить за счет снижения расхода энергии [84] и другими методами [1008, 1009].

Контролю и испытанию органических покрытий посвящены статьи [75, 328, 417, 435, 515, 526]. Влияние подложки изучено в [258]. Общие правила для снижения дефектов изложены в [434]. Оптимизация свойств смесей лаков через моделирование приведена в [847].

*Продолжение следует...  
To be continued...*

### **Центр довузовской подготовки**

**Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева**

К вузу школьника нужно готовить не в выпускном классе, а гораздо раньше.

Подготовка к сдаче вступительных экзаменов по вечерней и заочной формам обучения для учащихся 10-х и 11-х классов.

#### **Центр довузовской подготовки это:**

- подготовка по химии, русскому языку; рисунок - для поступающих на специальность "Технический дизайн"
- подготовка по математике, заочные курсы по химии и математике
- знание требований и программ вступительных экзаменов
- адаптация к условиям университета
- учебные пособия для абитуриентов
- занятия с квалифицированными преподавателями университета

Адрес: 125047 Москва, Миусская пл.9

Телефон: (095) 973-91-54

## **Извлечение кадмия из аммиакатных промывных растворов электролизом с углеродными проточными электродами**

**Варенцов В.К., Варенцова В.И.**

Исследовано электролитическое извлечение кадмия из аммиакатных растворов, моделирующих промывные растворы ванн улавливания, на углеродные волокнистые катоды (УВК) в зависимости от плотности тока, кратности разбавления фонового электролита, длительности процесса электролиза, вида углеродного волокнистого материала. Показана эффективность электролиза с УВК при извлечении кадмия из ванн улавливания применительно к автоматизированным линиям кадмирования. Кадмий, осажденный на УВЭ, возвращается в гальванический процесс анодным растворением или растворением за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы, при этом УВК регенерируется и может повторно использоваться в процессе электролитического извлечения кадмия.

## **Recuperation of Cadmium from Ammonia-containing Rinses by Means of the Electrolysis with Carbon-fiber Electrodes**

**Varentsov V.K., Varentsova V.I.**

Removal of cadmium was demonstrated for two types of ammonia-based plating solutions using the results of polarization measurements (Fig.1). The effect of the degree of dilution of a plating bath on the electrodeposition of cadmium from rinse water in reclaim tanks was studied using different types of carbon material (Figs. 2-4). Highest values of the recovery were reached at dilutions 20 to 30, while at 50 and more lower values were obtained. Depending on current density 98-99,9% recovery was reached, residual concentration of Cd ions being less than 1 mg/l within 1-3 hrs. Higher current density increases the recovery per cent. Several types of carbon materials were tested (Table 1). Carbon fiber cathodes have shown good results in the recovery of cadmium from reclaim tanks installed in automatic plating lines (Fig.5). Under the operating conditions used in the experiments practically all cadmium dragged out from plating tanks was completely recovered in the course of two successive rinsing staged.

Cadmium deposited on the carbon cathode can be returned into the plating tank by anodic dissolution or chemical stripping. After this operation carbon cathodes can be used again for the recovery of cadmium. Five deposition - dissolution cycles have been tested successfully (Fig.6).

Аммиакатные электролиты кадмирования используют для металлизации деталей не очень сложной конфигурации [1,2]. Процессы кадмирования часто осуществляют на автоматизированных линиях. После нанесения кадмиевых покрытий промывка деталей осуществляется последовательно в 2-х – 3-х промывных ваннах, первая из которых – ванна улавливания – является непроточной. Образующиеся в процессе кадмирования промывные аммиакатные растворы содержат токсичные соединения кадмия, подлежащие обезвреживанию. Это, а также высокая стоимость соединений кадмия вызывают необходимость разработки способов, позволяющих возвращать их в гальванический процесс. С этой точки зрения наибольший интерес представляют электрохимические методы, позволяющие получать металл в чистом виде. Электролиз с проточными электродами из углеродных волокнистых материалов позволяет эффективно извлекать металлы из разбавленных растворов [3-5]. Ранее нами показана высокая эффективность использования электролиза с углеродными волокнистыми катодами (УВК) для извлечения кадмия и обезвреживания цианистых промывных растворов [6].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения электролиза с УВК для обезвреживания аммиакатных промывных растворов ванн улавливания от соединений кадмия и возврата кадмия в процесс.

#### **Методика исследования**

Исследования выполнены на промышленных аммиакатных электролитах кадмирования состава (г/л): 1. –  $\text{CdSO}_4$  50,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  25, pH 5; 2. –  $\text{CdSO}_4$  50,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  250, уротропин 20, диспергатор НФ 75 мл/л, pH 6. Фоновые растворы содержали перечисленные компоненты без кадмия.

Поляризационные исследования проведены на обновляемом в растворе графитовом электроде [7] площадью  $0,03 \text{ см}^2$  с использованием полярографа РА -2. Скорость развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$ .

Электролитическое извлечение кадмия проводили в условиях циркуляции раствора сквозь объем углеродного волокнистого электрода (УВЭ) и промежуточную емкость, моделирующую ванну улавливания, с помощью перистальтического насоса на установке, схема которой и конструкция электролитической ячейки описаны в [3,4]. Поляризацию электродов осуществляли от источника постоянного напряжения Б5-49. Токотвод к УВК – перфорированная пластина из титана или платины, анод – платиновая проволока, материал катода – НТ-1, габаритная площадь катода  $2 \text{ см}^2$ .

Анализ растворов на содержание кадмия проводили атомно-абсорбционным методом. Эффективность процесса оценивали по степени

электроизвлечения кадмия  $\alpha = (c_0 - c_t)/c_0$  и его выходу по току  $ВТ = [(c_0 - c_t) V 26,8]/I \tau \cdot M_{\text{эк}}$ , где:  $c_0$  и  $c_t$  – исходная и конечная концентрации кадмия в растворе, г/л;  $V$  – объем раствора, мл;  $I$  – значение тока, при котором проводили электролиз, А;  $\tau$  – время электролиза, ч;  $26,8 \text{ А ч/моль}$  – постоянная Фарадея;  $M_{\text{эк}}$  – молярная масса эквивалента металла.

#### **Результаты исследований**

Для оценки возможности электролитического выделения кадмия из промывных растворов на катод из УВМ была использована предложенная ранее методология [5]. Проведены поляризационные исследования разряда кадмия в зависимости от кратности разбавления фонового электролита при фиксированной концентрации кадмия в растворе (300 мг/л). Результаты исследований представлены на рис. 1. Поляризационные кривые определяются четырьмя характерными участками, на первом от стационарного потенциала до резкого возрастания тока, определяющего восстановление кадмия (участок 2), очевидно, идет восстановление кислорода, на четвертом участке – интенсивное выделение водорода. Восстановление кадмия для обоих электролитов определяется четко выраженной площадкой предельного тока (третий участок), протяженность которой составляет для электролита №1 ~ 500 мВ, для электролита №2 от ~300 мВ до ~500 мВ, увеличиваясь с разбавлением раствора.

Для электролита №1 разбавление фонового раствора мало влияет на характер поляризационной кривой, лишь несколько смещая потенциал начала выделения кадмия в менее отрицательную сторону. Вид поляризационной кривой для электролита №2 существенно зависит от кратности разбавления фонового раствора. В этом случае при разбавлении происходит значительное смещение потенциала начала выделения кадмия в менее отрицательную сторону, заметно возрастает протяженность площадки, характеризующей выделение кадмия на предельном токе, величина которого также увеличивается. Наиболее существенные изменения в характере поляризационной кривой наблюдаются в области разбавлений от исходного раствора до пятидесятикратного. Электроосаждение кадмия для электролита №2 характеризуется большей поляризуемостью, что заметно проявляется на кривой 1 (рис.1б). Электролит №2 обладает более высокой электропроводностью ( $0,21 \text{ См см}^{-1}$ ), примерно в 1,5 – 1,7 раза выше, чем электролит №1. Все это может способствовать более равномерному распределению кадмия по толщине УВЭ при его осаждении из электролита №2.

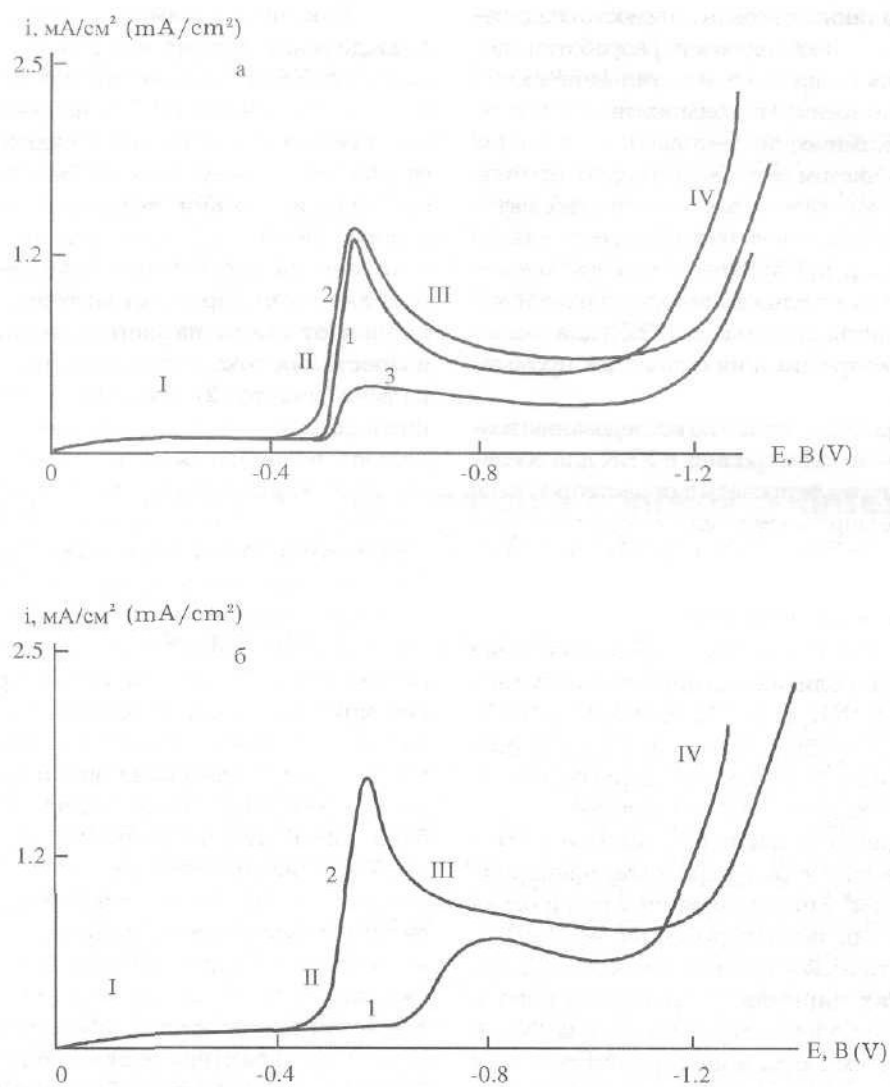


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые электроосаждения кадмия из электролита №1 (а) и электролита №2 (б). Кратность разбавления фонового электролита: 1.— 0; 2.— 50; 3.— 20. Концентрация кадмия 300 (1,2) и 50 (3) мг/л  
Fig.1. Cathodic polarization curves for the electrodeposition of cadmium from solutions No1 (a) and No2 (б). Degree of the dilution: 1 - 0; 2 - 50; 3 - 20. Cadmium concentration 300 mg/l (1 and 2); 50 mg/l (3)

Данные поляризационных измерений свидетельствуют о возможности использования УВМ для извлечения кадмия из промывных растворов. При низких плотностях тока осаждение кадмия сопровождается восстановлением кислорода, при высоких – добавляется выделение водорода. С уменьшением концентрации кадмия влияние этих процессов будет проявляться более существенно (рис.1 а, кривая 3). Поэтому ожидать здесь высокого выхода кадмия по току не приходится. Электроосаждение кадмия из электролита № 2 более чувствительно к изменению состава раствора в ванне улавливания.

Для оценки эффективности электролитического извлечения кадмия из аммиакатных промывных растворов было изучено влияние кратности разбавления фонового электролита на степень извлечения кадмия. Необходимость таких исследований обусловлена тем, что промывка деталей после процесса кадмирования осуществляется в цепи промывных ванн, первая из которых – ванна улавливания – является непроточной, поэтому концентрация кадмия и компонентов электролита в ней непостоянная и возрастает в процессе работы. При подключении электролизера к такой ванне кадмий по мере его поступления с промываемыми деталями будет извлекаться на УВК, а компоненты электролита будут накапливаться в растворе. На рис. 2 представлены результаты, демонстрирующие влияние кратности разбавления ( $n$ ) фонового электролита № 1 на степень электроизвлечения кадмия и его выход по току. Видим, что в интервале разбавлений от 0 до 20 процесс электролиза характеризуется высокой степенью извлечения кадмия (>98%). При больших разбавлениях фонового электролита извлечение кадмия монотонно ухудшается (при  $n = 50$   $\alpha = 60\%$ ) за счет снижения электропроводности раствора. Выход по току кадмия в области разбавлений фонового электролита до 20-25 составляет 28-30%, при 95%-ом извлечении уменьшается до 8% только при большом разбавлении электролита. Эффективность электроизвлечения кадмия из электролита № 2, как следует из поляризационных измерений, будет меняться при меньших разбавлениях электролита. Так, если при кратности разбавления 5 степень извлечения кадмия составляет 96,4%, то уже при кратности разбавления 10 – 86,4% за 30 минут электролиза при плотности тока  $750 \text{ А/м}^2$ .

Изучено влияние плотности тока ( $i$ ), длительности процесса электролиза ( $t$ ) и вида углеродного волокнистого материала на электроосаждение кадмия из электролита № 1. На рис.3 представлены кинетические кривые электроизвлечения кадмия при различной катодной плотности

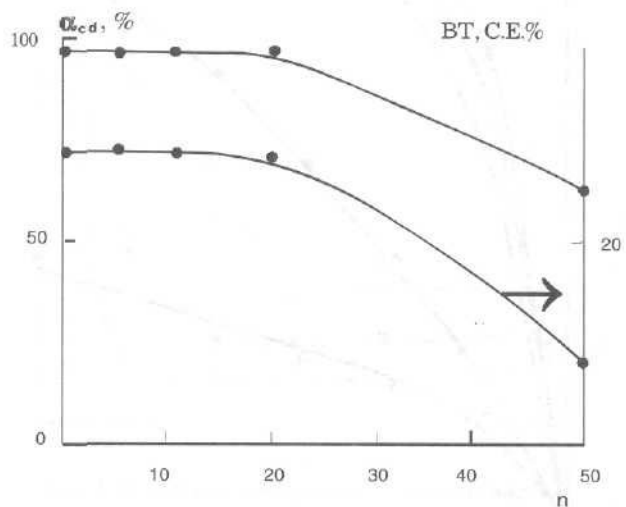


Рис.2. Зависимость степени электроизвлечения кадмия ( $\alpha$ ) за один час электролиза и его выхода по току (ВТ) при 95% степени извлечения кадмия от кратности разбавления фонового электролита № 1. Исходная концентрация кадмия в растворе 300 мг/л  
Fig.2. Effect of the dilution degree for the basic plating solutions on the degree of recovery ( $\alpha$ ) and current efficiency for 1 hr of electrolysis (at 95%-ig recovery). Initial cadmium concentration was 300 mg/l

тока. Эти данные, а также результаты, приведенные на рис.4, показывают, что с ростом плотности тока до  $1000 \text{ А/м}^2$  скорость и степень электроизвлечения кадмия возрастают. В зависимости от величины плотности тока кадмий можно извлечь из раствора на 98–99,9% в течение 1–3 часов электролиза, остаточная концентрация кадмия составляет менее 1 мг/л. Зависимость выхода по току кадмия от плотности тока проходит через максимум. При плотности тока  $500 \text{ А/м}^2$  наблюдается наибольший выход кадмия по току (~ 32% при кратности разбавления фонового электролита  $n = 20$ ). Скорость электроосаждения кадмия в условиях, обеспечивающих высокую степень электроизвлечения кадмия (плотность тока  $750 \text{ А/м}^2$  и  $n = 20$ ), составляет  $620 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ . Аналогичные зависимости получены и при исследовании влияния параметров электролиза на степень электроизвлечения кадмия и его выход по току из электролита № 2. Скорость электроосаждения кадмия из этого электролита при плотности тока  $750 \text{ А/м}^2$  и  $n = 5$  составляет  $480 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ .

При разработке процессов электроизвлечения металлов из растворов на УВК важным является вопрос эффективного использования реакционной поверхности электрода. При этом необходимо решить две задачи. С одной стороны необходи-

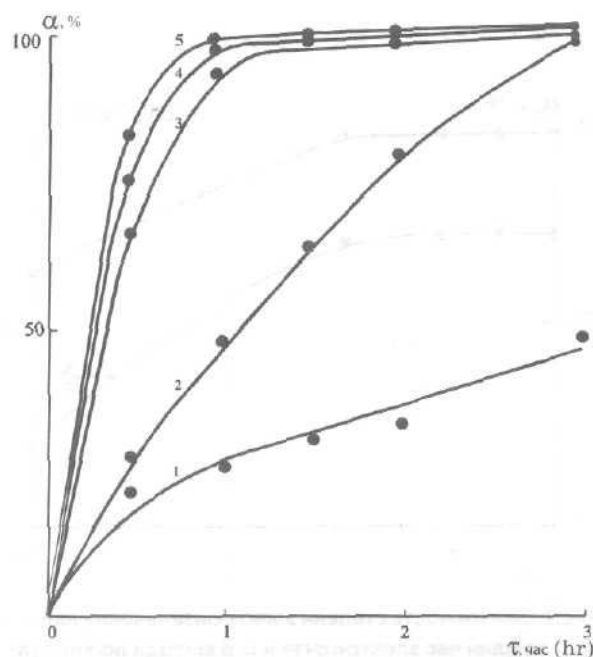


Рис. 3. Кинетические кривые электроизвлечения кадмия из электролита № 1 при плотности тока ( $A/m^2$ ): 150(1), 250(2), 500(3), 750(4), 1000(5),  $n = 20$ , исходная концентрация кадмия в растворе 300 мг/л  
Fig.3. Kinetic curves for the recovery of cadmium from the solution 1 (300 mg/l) at different current densities ( $A/m^2$ ): 1. - 150; 2. - 250; 3. - 500; 4. - 750; 5. - 1000;  $n=20$

мо обеспечить наибольшую производительность процесса, что достигается в условиях электроосаждения металла по всему объему электрода на предельном диффузионном токе. В этом случае распределение металла по толщине электрода подчиняется экспоненциальной зависимости, металла по толщине электрода распределен очень неравномерно [5]. С другой стороны желательно осаждавать значительное количество металла на единицу веса электродного материала, что возможно при его равномерном распределении по толщине электрода. В этом случае обычно не достигается высокая степень электроизвлечения металла.

Результаты исследований распределения кадмия по толщине электрода выявили локализацию осаждения кадмия в объеме электрода. Оказалось, что существенную роль при этом играет состав электролита кадмирования. Так, если при электроизвлечении из электролита № 1 осаждаемый кадмий локализуется на фронтальной стороне электрода (более близкой к противоеlectроду - аноду), то при электроизвлечении из электролита № 2 кадмий локализуется на тыльной (ближней к токоподводу) стороне электрода. Такое распределение кадмия, по-видимому, обусловлено ука-

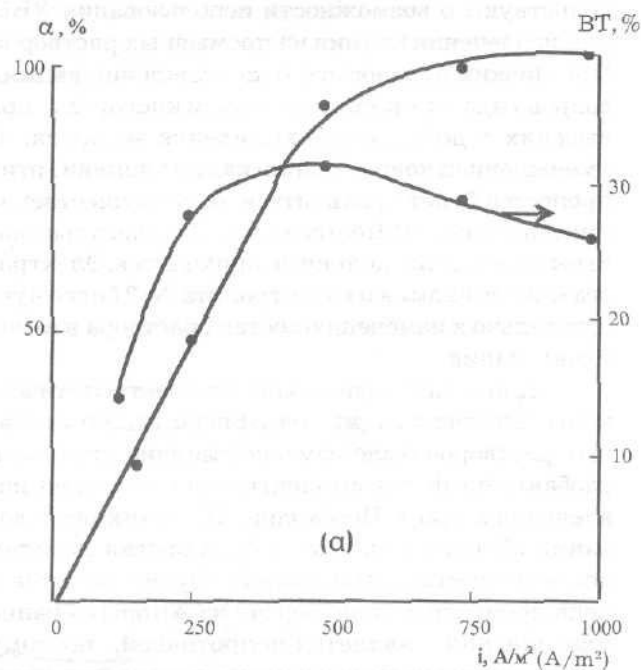


Рис.4. Зависимость степени электроизвлечения кадмия ( $\alpha$ ) за один час электролиза и его выхода по току (ВТ) при 95% степени извлечения кадмия от плотности тока ( $i$ )  
Fig.4. Effect of current density on the degree of cadmium recovery ( $\alpha$ ) for 1 hr and on current efficiency (at 95%-ig recovery)

занными выше причинами, характеризующими второй электролит: более высокая поляризуемость и электропроводность. Эти же причины, очевидно, обуславливают разницу в количестве кадмия, осаждаемого на единицу веса углеродистого материала без снижения эффективности его электроизвлечения. Из электролита №1 на 1 кг УВМ можно осадить 4-4,5 кг кадмия, далее осадок растет на нитях вглубь электролита и осыпается в раствор. При извлечении кадмия из электролита №2 металл начинает осаждаться на тыльной стороне и далее растет вглубь электрода, количество осаждаемого кадмия достигает 6,5 кг на кг УВМ, осадок при этом получается более плотный.

В таблице 1 представлены результаты исследования эффективности использования различных нетканых УВМ для электроизвлечения кадмия из электролита № 1.

Из таблицы следует, что все изученные материалы могут быть использованы для электроизвлечения кадмия из промывных аммиачных растворов. Лучшие результаты получены на карбонизованном материале НТ - 1, состоящем из слоев тканого и нетканого материалов [4].



При работе автоматизированной линии в процессе промывки деталей в ванну улавливания вносится электролит кадмирования, поэтому концентрация кадмия в растворе возрастает с определенной периодичностью.

Были проведены эксперименты по моделированию процесса электролитического извлечения кадмия из ванны улавливания применительно к автоматизированной линии кадмирования. В раствор, циркулирующий между электролизером и промежуточной емкостью, моделирующей ванну улавливания, через равные промежутки времени (15 минут) вносили порцию электролита кадмирования. Электроизвлечение проводили при плотности тока  $750 \text{ A/m}^2$ . Увеличение концентрации кадмия в растворе, моделирующее однократную промывку деталей, изменялось от 27 до 81 мг/л, результаты представлены на рис 5.

Приведенные на рисунке графики отражают изменение концентрации кадмия в растворе перед вносом в него порции электролита кадмирования. Из данных, приведенных на рисунке, следует, что время установления постоянной концентрации кадмия в растворе и уровень этой концентрации возрастают с увеличением количества электролита, вносимого при однократной промывке. Неизменяющаяся во времени концентрация кадмия в растворе свидетельствует о том, что при выбранных условиях ведения процесса электролиза вносимый при промывке деталей кадмий полностью извлекается электролизом между двумя последовательными промывками. В зависимости от количества вносимого электролита, моделирующего промывку деталей с различной поверхностью, этот уровень концентрации составляет 10 – 35 мг/л до осаждения 4 – 6,5 г/г УВК. После этого эффективность процесса извлечения кадмия снижается, что характеризуется возрастанием его концентра-

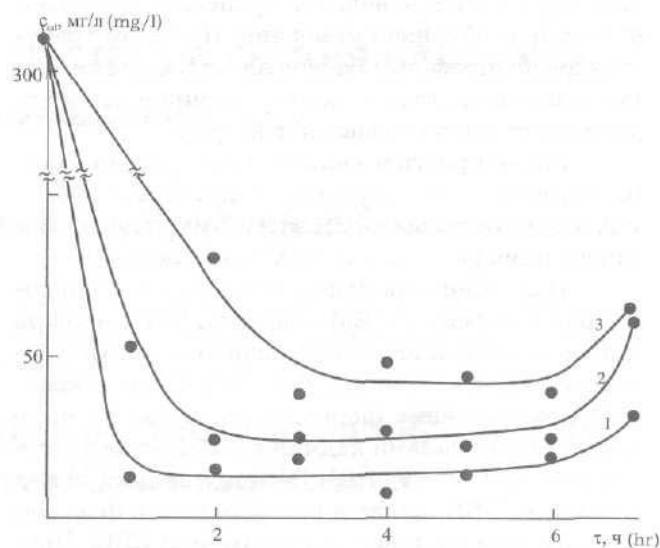


Рис. 5. Кинетические кривые извлечения кадмия из электролита № 1 при моделировании процесса электролитического извлечения кадмия из промывной ванны. n 20, начальная концентрация кадмия 300 мг/л. Периодичность промывки - 15 минут. Повышение концентрации кадмия при однократной промывке на: 27(1), 54(2), 81(3) мг/л

Fig.5. Kinetic curves for the recovery of cadmium from the rinsing tank. n 20; initial cadmium concentration 300 mg/l; rinsing time 15 min; an increase in cadmium concentration resulting from a single rinsing step: 27 (1); 54 (2); 81 (3) mg/l

ции в растворе (рис.5). Дальнейшее извлечение кадмия становится менее эффективным.

Переработку УВМ с осажденным кадмием можно проводить анодным растворением или за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы (КЭС). Анодным растворением осажденного на УВК кадмия в фоновом растворе можно получать или порошок металла при ведении процесса в режиме переосаждения или электролит

Таблица 1. Влияние вида УВМ на электроизвлечение кадмия из электролита № 1. Исходная концентрация кадмия 300 мг/л, n 20, i 750 A/m<sup>2</sup>, τ 3 часа

Tabl.1. The effect of carbon filter type on the removal of cadmium from the solution №1. Initial cadmium concentration 300 mg/l; n 20; i 750 A/m<sup>2</sup>; τ 3hrs

УВМ Carbon fiber type	$\alpha_{Cd}$ , %	ВТ, %, при $\alpha = 95\%$ С E at $\alpha = 95\%$
НТ-1	99,0	26,3
ВИНН	96,0	13,0
КНМ	82,0	6,3
НТМ-100	75,0	5,6

кадмидирования при ведении процесса с использованием ионообменной мембраны. При этом требуется дополнительный расход электроэнергии. Полученные продукты: порошок кадмия или электролит можно использовать повторно.

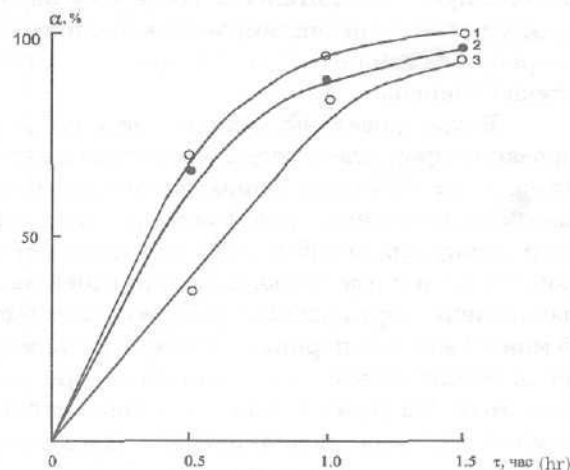
Более простым является растворение кадмия за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы (КЭС), эффективно использованной нами ранее для аналогичных целей [8].

Измерение стационарного электродного потенциала кадмия и УВМ показало, что, несмотря на изменение величин стационарного электродного потенциала кадмия ( $E_{Cd}$ ) в зависимости от кратности разбавления фонового раствора разница между потенциалами кадмия и УВМ остается существенной (850 – 950 мВ). Поэтому кадмий, осажденный на УВК, должен растворяться в фоновом аммиачном растворе за счет работы КЭС. Проведенные исследования показали, что кадмий растворяется со значительной скоростью. В фоновом растворе № 1 скорость растворения кадмия составляет 950 г/м<sup>2</sup> ч, в фоновом растворе № 2 – 1200 г/м<sup>2</sup> ч, по мере увеличения длительности процесса скорость его растворения снижается. Полученные растворы с концентрацией сернокислого кадмия 35 – 40 г/л могут быть возвращены в технологический процесс. Следует отметить, что как при анодном растворении осажденного на УВК кадмия, так и при его растворении за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы регенерируется УВК, который можно использовать многократно. Из данных, представленных на рис.6 следует, что после пяти циклов: «электроосаждение кадмия на УВК – растворение» свойства катодов из УВМ не ухудшаются. Аналогичные результаты получены и при электролитическом извлечении кадмия из электролита № 2.

Таким образом, применение электролиза с УВК для обезвреживания аммиачных промывных растворов ванн улавливания позволяет эффективно извлекать кадмий из промывных растворов до остаточных концентраций менее 1 мг/л и возвращать его в гальванический процесс.

#### Литература

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М: Химия. 1979. – 352 с.
2. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение, свинцевание. Л.: Машиностроение. 1977. – 93 с.
3. Варенцов В.К. Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1988. № 1 – С.124.
4. Варенцов В.К. Интенсификация электрохимических процессов. Под ред А.П.Томилова. М.: Наука. 1988. – 94 с.



**Рис.6.** Электролитическое извлечение кадмия в процессе электролиза на исходном и регенерированном УВК из электролита № 1. 1. – исходный УВМ; 2. – УВК после 5 циклов; электроосаждение – растворение кадмия за счет работы КЭС; 3. – УВК после 5 циклов электроосаждения – анодного растворения кадмия. Исходная концентрация кадмия в растворе 300 мг/л, n 20

**Fig.6.** Recovery of cadmium using a new and used carbon-fiber cathode. Solution №1 with initial Cd concentration 300 mg/l; n 20. 1. – new cathode; 2. – cathode after 5 cycles – electrodeposition/chemical stripping; 3. – cathode after 5 cycles – electrodeposition/ anodic dissolution

5. Варенцов В.К. Дисс...докт. техн. наук. Свердловск. Институт электрохимии УРО АН СССР. – 1990. – 452 с.

6. Варенцов В.К. Гальванотехника и обработка поверхности – 2003-11, № 3. – С 412.

7. Ю.Б. Клетеник, Р.Ю. Бек, Л.Ю. Полякин, А.П. Замятин, Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1985, - 1. С. 93.

8. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Журнал прикладной химии. – 1997. – 70, 1. – С.83.

**Институт химии твердого тела и механохимии  
СО РАН, Новосибирск, Россия  
Institute of Solid State Chemistry and  
Mechanochemistry. S. B., RAS, Novosibirsk, Russia**

## **Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий и промывных вод**

**Сироткин В.И. , Казакова К.В. , Кругликов С.С.**

Описан новый метод регенерации нитратно-аммонийного раствора снятия кадмиевых покрытий с деталей и подвесок, основанный на использовании мембранного электролиза. Показано, что поступление ионов кадмия в стоки можно снизить в сотни раз.

### **Removal of Cadmium Ions from Stripping Solutions and Rinse Water Sirotkin V.I., Kazakova K.V., Kruglikov S.S.**

A new process has been proposed for the stripping of cadmium from rejected parts and racks which ensures practically complete elimination of cadmium contamination of waste water (Fig.3). A membrane cell with a cationic membrane is installed directly in the tank with ammonium nitrate stripping solution (Fig.1). In the course of the electrolysis cadmium ions migrate through the membrane towards the cathode inside the cell (Table 1). The rate of ions migration is determined by their transport number and the magnitude of the electric current. The transport number is directly proportional to the ratio of equivalent concentrations of cadmium ions and the overall concentration of the solution. Since the latter is many times higher than that of cadmium, the rate of cadmium removal from the stripping solution is relatively low (Fig.4). Therefore, in order to minimize the power consumption the process of cadmium removal should be carried out in two successive stages: (1) 90 to 95% - directly from the stripping tank; (2) 5 to 10% - from the reclaim tank, i.e. first rinsing step after the stripping. A membrane cell with a cationic membrane is installed in the reclaim

tank (Fig.2). The electrodes have the polarity opposite to that in the stripping tank. So cadmium ions contained in the rinse water are discharged at the cathode forming cadmium deposit and free acid is slowly accumulated inside the immersed anodic module (Table 2). The whole process does not include the transport of cadmium ions through the membrane. Therefore the rate of cadmium ions removal from the reclaim tank is not controlled by their transport number and is high enough in spite of low concentrations of cadmium (Fig.5).

Ammoniac solution was periodically added to the stripping solution in order to stabilize its pH value. In the industrial-scale operation pH stabilization can be accomplished by closing the cathode chamber (the membrane modul) and passing the gas mixture evolved (hydrogen and ammoniac) through the stripping solution. Therefore, ammonium ions which migrate through the membrane into the cathode chamber will be returned back as ammoniac absorbed by acid stripping solution. Stability of pH value in the reclaim tank will be maintained due to the formation of buffer system:  $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{NO}_3$  and the continuous drag-in of an acid solution from the stripping tank.

#### **Введение**

Процесс электрохимического кадмирования является одним из наиболее опасных в экологическом отношении. Причина этого в том, что кадмий является одним из самых токсичных элементов и в том, что традиционный метод очистки сточных вод, основанный на осаждении смеси гидроксидов тяжелых металлов, не обеспечивает снижение концентрации ионов кадмия до ПДК. При наличии в стоках лигандов (ионов аммония и др.), способных образовывать растворимые комплексные соединения с металлами, остаточная концентрация ионов кадмия может превышать ПДК на несколько порядков. Эффективный путь решения этой

проблемы - снижение выноса ионов кадмия в сточные воды от участка кадмирования до соответствующего уровня и прекращение периодических сбросов отработанных рабочих растворов, содержащих ионы кадмия (электролитов кадмирования, растворов осветления и пассивирования кадмиевых покрытий, растворов, применяемых для снятия кадмия с бракованных деталей, подвесок и т.п.).

В настоящее время на ряде предприятий успешно эксплуатируются погружные электрохимические модули (ПЭМ), установленные в ваннах улавливания после операции кадмирования в цианидных и кислых электролитах [1-3]. Они обеспечивают снижение выноса ионов кадмия в сточные воды в десятки-сотни раз.

Для ликвидации периодических сбросов отработанных хроматных растворов, применяемых для осветления и пассивирования кадмиевых покрытий, непосредственно в рабочую ванну пассивирования устанавливают ПЭМ, обеспечивающий непрерывную регенерацию раствора путем удаления из него продуктов реакции (ионов кадмия и трехвалентного хрома) [4]. Побочным положительным эффектом этого процесса является снижение выноса ионов кадмия из хроматной ванны - при непрерывной работе погружного модуля концентрация ионов кадмия устанавливается на пониженном уровне, определяемом балансом между скоростью их поступления в раствор и скоростью их удаления из раствора за счет переноса через мембрану внутрь погружного модуля.

Промывку деталей после обработки в хроматных растворах целесообразно проводить в два этапа - сначала в ванне улавливания, где установлен ПЭМ, а затем в ванне с проточной водой.

Однако перечисленные мероприятия не могут полностью решить рассматриваемую проблему. После завершения всех операций технологического процесса подвески (барабаны и т.п. приспособления) с новой партией деталей попадают в ванну травления (или активирования), где, наряду с очисткой поверхности деталей от оксидов происходит стравливание кадмия с контактных участков подвесок, барабанов и т.п. Таким образом, ионы кадмия будут попадать в стоки и при промывке деталей после активирования, непосредственно перед операцией кадмирования, и при замене кислого травильного раствора. Ввиду этого необходимо ввести дополнительную операцию снятия кадмия с указанных приспособлений в специальном растворе. Этот раствор можно использовать и для удаления покрытий с бракованных деталей.

В раствор снятия кадмия и в последующую ванну улавливания можно установить ПЭМ и таким образом завершить комплекс экологических мероприятий на участке кадмирования. В данной статье приведены результаты экспериментов по удалению ионов кадмия из нитратно-аммонийного раствора снятия кадмия, используемого в промышленности, и из ванны улавливания, установленной после ванны снятия кадмия.

#### Методика экспериментов

Для удаления ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий использовали двухкамерную ячейку с катионитовой мембраной (рис.1). Анодная камера содержала 500 мл модельного раствора, приготовленного путем растворения 13,6 г металлического кадмия в 1 л раствора нитрата аммония с исходной концентрацией 150 г/л. Катодная камера моделировала ПЭМ и содер-

жала 96 мл раствора нитрата аммония той же концентрации, но не содержащего ионов кадмия. В процессе электролиза на аноде происходил разряд воды по уравнению:



вследствие чего анолит подкислялся. Для нейтрализации образующейся кислоты к анолиту периодически добавляли гидроксид аммония (~ 25%). За время эксперимента через анолит прошло 84 А\*ч и было добавлено 275 мл раствора гидроксида аммония. В католите концентрация нитрата аммония постепенно снижалась. Это было вызвано, с одной стороны, переносом нитрат-ионов в анолит из-за не 100%-ой селективности мембраны, а с другой - удалением ионов аммония в виде выделяющихся из раствора паров аммиака. Для поддержания достаточной электропроводности католита в него периодически добавляли нитрат аммония. За время электролиза, соответствующее прохождению через католит 84 А\*ч, к нему было добавлено 67 г нитрата аммония, т.е. около 0,8 г на 1 Ач. Удаление ионов кадмия в процессе электролиза из раствора контролировали путем периодического анализа анолита на содержание ионов кадмия.

Удаление ионов кадмия из раствора, моделирующего промывные воды в ванне улавливания, проводили в такой же ячейке (Рис.2). Однако в этом случае для электроосаждения кадмия на катоде не требовался предварительный перенос его ионов через мембрану, т.к. катод находился непосредственно в промывной воде. Катионитовая мембрана в этой системе выполняла функцию барьера, предотвращающего накопление азотной кислоты в анолите, которое привело бы к разрушению анода. Катодная камера содержала 500 мл модельного раствора, приготовленного путем растворения 1г металлического кадмия в 1 л раствора нитрата аммония с исходной концентрацией 15г/л. Анолит - 96 мл вспомогательного раствора (0,2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В процессе электролиза не происходило существенных изменений концентрации католита и анолита, поскольку за время эксперимента через католит было пропущено всего 12 Ач/л. Состав анолита, несмотря на его относительно небольшой объем, практически не изменялся т.к. единственной анодной реакцией было образование кислорода и ионов водорода, практически 100%-которых переносились через мембрану в катодное пространство (рис.2). Таким образом поддерживалась постоянная концентрация серной кислоты в анолите.

Исходный католит до электролиза имел почти нейтральную реакцию. Практически сразу после включения тока в нем формировалась буферная смесь: гидроксид аммония - нитрат аммония, которая и обеспечивала практически неизменное зна-

чение рН в ходе электролиза. Для контроля процесса удаления ионов кадмия периодически определяли массу выделившегося на катоде металла.

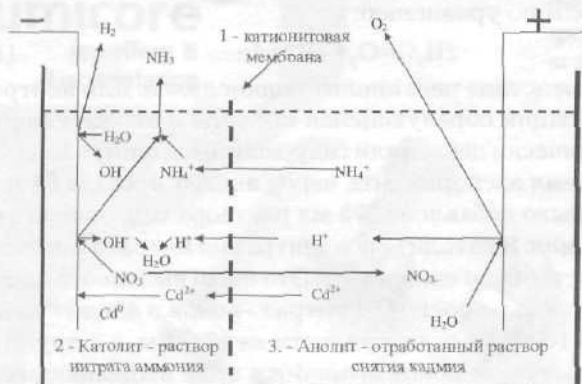


Рис.1 Схема электролизера, моделирующая ПЭМ в ванне снятия кадмия

Fig.1. Membrane cell modeling cadmium stripping tank (right) with an immersed membrane half-cell (left).  
1. — cationic membrane; 2. — catholyte — ammonium nitrate solution; 3. — anolyte — spent stripping solution

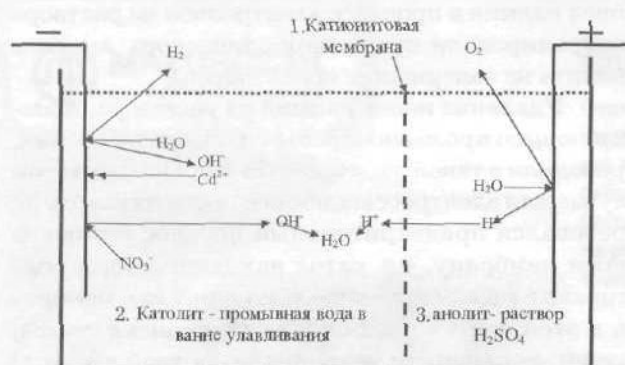


Рис.2 Схема электролизера, моделирующая ПЭМ в ванне улавливания

Fig.2. Membrane cell modeling a reclaim tank (left part) with an immersed membrane half-cell (right). 1. — Cationic membrane; 2. — Catholyte-rinse water; 3. — Anolyte —  $H_2SO_4$  solution

Катодом во всех опытах служила никелевая пластина, анод — пластина из платинированного ниобия. Напряжение на клеммах ячейки составило 6-10 В.

Таким образом, удаление ионов кадмия из раствора снятия и из промывной воды в ванне улавливания основаны на разных процессах: в первом случае — это миграция ионов кадмия через ион-селективную мембрану из раствора снятия во вспомогательный раствор-католит, а во втором — непосредственный разряд ионов кадмия на катоде, находящемся в ванне улавливания.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 1) Результаты исследования модельного раствора снятия кадмия

При удалении ионов кадмия из раствора его снятия определяли изменение концентрации ионов кадмия в анолите и скорости его удаления (Табл.1).

На основании данных таблицы 1 построены графики зависимости концентрации ионов кадмия и скорости их удаления из анолита от количества пропущенного электричества (Рис.3-4). Их можно использовать для расчетов производительности погружных электрохимических модулей в зависимости от производственной программы участка кадмирования и экологических требований, а также оценивать удельный расход электроэнергии на процесс. Согласно данным рис.4. скорость удаления ионов кадмия из раствора снятия изменяется в пределах 0,04 — 0,2 г/Ач для концентраций от 2 до 12 г/л. Средний расход электроэнергии на процесс, с учетом напряжения на ванне 6-10 В, составит около 50-70 кВтч на 1 кг удаленного из раствора кадмия.

Скорость удаления ионов кадмия определяется силой проходящего тока и числом переноса ионов кадмия через катионитовую мембрану. Поскольку для разделения катодного и анодного пространств использовалась катионитовая мембрана, то в первом приближении можно не учитывать участие анионов, присутствующих в католите (ионов  $NO_3^-$  и  $H^+$ ), в переносе тока. Таким образом, число переноса ионов кадмия можно выразить следующим соотношением:

где:  $t$  — число переноса кадмия;  $C$  — молярная концентрация различных видов ионов;  $Z$  — их зарядовое число;  $U$  — их подвижность.

Как известно, подвижность ионов водорода значительно превышает подвижности других катионов, поэтому соответствующее слагаемое в знаменателе может быть соизмеримо с вкладом в перенос ионов аммония. Однако даже без учета вклада ионов  $H^+$  число переноса кадмия должно быть порядка сотых долей единицы.

#### 2) Результаты исследования раствора, моделирующего ванну улавливания

В таблице 2 приведено изменение концентрации ионов кадмия при электролизе в растворе, моделирующем промывную воду в ванне улавливания.

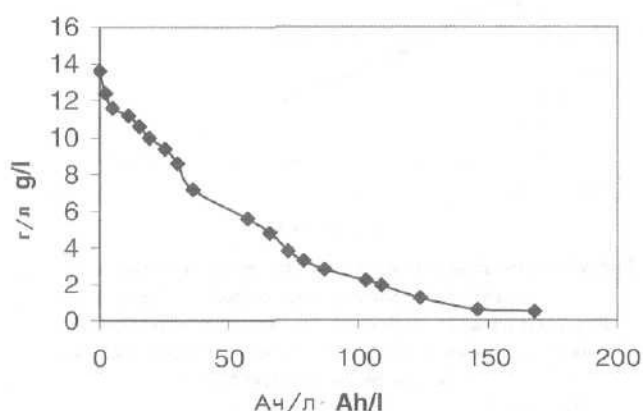
Текущие значения концентрации ионов кадмия в табл.2 рассчитывали на основе данных о количестве кадмия, выделившегося на катоде из исследуемого раствора (католита), а не по данным химического анализа самого раствора. Поэтому

**Таблица 1.** Изменение концентрации ионов кадмия в анолите (в г/л) за счет переноса и скорости последующего его удаления (г/Ач) в процессе электролиза в катодите

**Table 1.** Concentration of Cd ions in the anolyte and their removal rates

№	Q (Ач/л) А*h/l	C (г/л) g/l	г/Ач* g/А*h*	№	Q (Ач/л) А*h/l	C (г/л) g/l	г/Ач* g/А*h
1	2,4	12,4	0,29	9	57,4	5,5	0,08
2	5,0	11,6	0,06	10	66,4	4,8	0,15
3	11,3	11,2	0,14	11	73,0	3,8	0,08
4	15,4	10,9	0,15	12	79,3	3,3	0,06
5	19,3	10,0	0,09	13	87,0	2,8	0,03
6	25,4	9,46	0,20	14	103	2,2	0,04
7	29,5	8,6	0,21	15	109	1,9	0,04
8	36,0	7,2	0,08	16	168	0,6	0,005

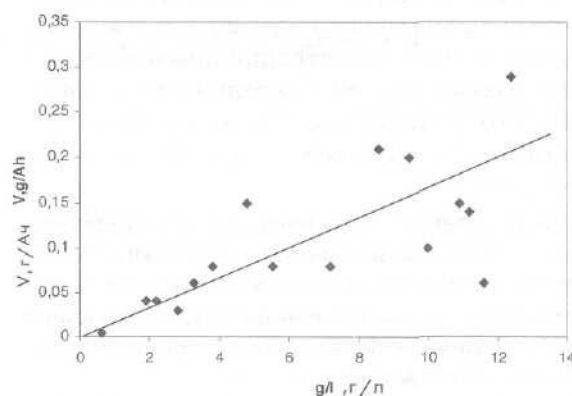
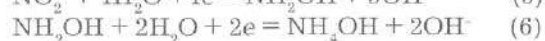
\*) В колонке приведены дифференциальные (мгновенные) изменения скорости.  
Differential rate values are given in this column.



**Рис. 3** Концентрация кадмия в анолите в зависимости от количества пропущенного электричества

**Fig.3.** Concentration of Cd ions in the anolyte as a function of electric charge (A\*hr/l) passed through the cell

определенные таким образом значения могут несколько отличаться от реальных изменений концентрации, так как часть рыхлого осадка кадмия могла осыпаться как в процессе электролиза, так и при выгрузке катода из раствора. Результатом этого является занижение рассчитанной скорости извлечения ионов кадмия в конкретном опыте и соответствующее завышение текущего значения их концентрации. Изменение концентраций ионов кадмия в процессе электролиза представлено на рис.5. Анализируя эти данные, следует иметь в виду, что на катоде наряду с процессами осаждения металла (2) и выделения водорода (3) может идти ряд побочных реакций, в которых участвуют ионы нитрата. Эти реакции имеют весьма сложный характер и в ходе них образуется целая гамма продуктов:



**Рис.4** Дифференциальное значение скорости удаления ионов кадмия из раствора снятия при различной их концентрации.

**Fig.4.** Differential values of Cd removal rates from the stripping solution at various concentrations of Cd ions

На побочные реакции может расходоваться значительная доля тока. Кроме того, образующиеся промежуточные и конечные продукты могут оказывать существенное влияние на процесс разряда ионов кадмия. Судя по характеру кривой на рис.5, изменение состава католита в процессе электролиза сказывается благоприятным образом на процессе электроосаждения металла. Вместо постепенного замедления процесса, отмечаемого при удалении кадмия из раствора снятия (рис.3) (из-за уменьшения концентрации его ионов), в данном случае наблюдается практически постоянная скорость в широком диапазоне концентраций кадмия в растворе.

На основе полученных данных Табл.2 можно оценить среднюю скорость извлечения кадмия - 0,06-0,1 г/Ач и удельный расход электроэнергии 60-100 кВтч на 1 кг кадмия. Сравнивая эти значения с соответственными величинами для раствора снятия, можно отметить, что удельный расход электр-

Таблица 2. Изменение концентрации ионов кадмия в катодите и скорости его удаления в процессе электролиза

Table 2. Concentration of Cd ions in the catholyte and the rates of their removal

№	Q (Ач/л) А*h/l	С (г/л), g/l	г/Ач* g/А*h/l*	№	Q (Ач/л) А*h/l	С (г/л), g/l	г/Ач* g/А*h*
1	0,462	1,000	0,006	9	5,30	0,663	0,092
2	0,864	0,997	0,004	10	6,40	0,553	0,058
3	1,212	0,981	0,078	11	7,62	0,489	0,094
4	1,812	0,954	0,056	12	8,97	0,376	0,065
5	2,22	0,920	0,111	13	10,19	0,288	0,108
6	2,52	0,876	0,087	14	11,10	0,156	0,099
7	3,72	0,850	0,130	15	11,70	0,067	0,072
8	4,12	0,694	0,076				

\*) см. примечание к таблице 1; see footnote to Table 1.

роэнергии для раствора снятия и для ванны улавливания – величины одного порядка. С учетом различий в диапазоне концентраций ионов кадмия в этих двух ваннах, процесс удаления путем непосредственного электроосаждения без предварительного переноса через мембрану следует считать более эффективным.

Для снижения удельного расхода энергии и увеличения производительности установки, по видимому, не целесообразно вести электролиз раствора снятия кадмия при концентрации его ионов ниже 2 г/л, которой соответствует скорость их удаления около 0,05 г/А\*ч (рис.4).

Используя эту величину для последующих расчетов и, принимая удельный вынос раствора снятия в последующую ванну улавливания равным 0,2 л на 1 м<sup>2</sup> поверхности деталей (подвесок), находим скорость поступления ионов кадмия в ванну улавливания в расчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности:

$$2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ г/м}^2$$

Для удаления ионов кадмия из промывной воды в ванне улавливания со скоростью 0,06 г/А\*ч (табл.2) необходимое количество электричества, прошедшее через ПЭМ в ванне улавливания, составит:

$$0,4 : 0,06 = 6,7 \text{ Ач/м}^2$$

Таким образом, удельный расход электроэнергии не превысит 0,1 Квт/ч на 1 м<sup>2</sup> поверхности деталей (подвесок).

#### Выводы

1) Извлечение ионов кадмия из раствора снятия и из последующей ванны улавливания протекает с близкими значениями скоростей, хотя в первом случае - это перенос их через мембрану, а во втором - непосредственный разряд на катоде.

2) Извлечение ионов кадмия в две стадии позволяет практически полностью устранить вынос кадмия в сточные воды.

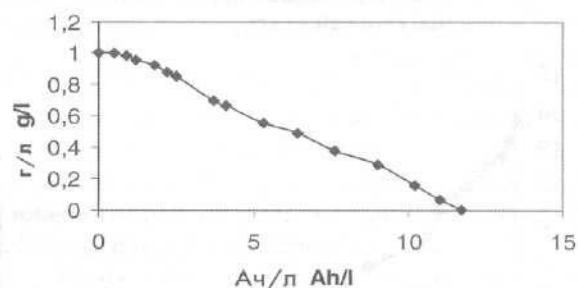


Рис.5 Концентрация кадмия в катодите в зависимости от количества пропущенного электричества

Fig.5. Gradual lowering of Cd ions concentration in the course of the electrolysis. The solution is modeling rinse water in the reclaim tank

#### Литература

1. Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. - 2003, -11, №4 - С.54; 2004, 12, №1 - С.62; 2004, -12, №2.-С. 47
2. Kruglikov S.S., Turaev D. Yu., Kruglikova E.S., Proceedings AESF SUR/FIN, 2001, p.292.
3. Кругликов С.С., Кочегина Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.Я. Гальванотехника и обработка поверхности, -2005, -13, №1,- С.69.
4. Сироткин В.И., Кругликова Е. С., Бобылева В.А., Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности, -2005, -13, №1,- С.44

**РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва,  
Россия  
Mendeleev University of  
Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russia**

## **К вопросу о необходимости изоляции подвесных приспособлений**

**Домрачев Р.А., Шишкина С.В., Мамаев В.И.**

Рассмотрены негативные последствия использования неизолированных подвесок при нанесении гальванических покрытий. Показано, что изоляция подвески позволяет не только значительно снизить расход металла и химикатов, но и повысить работоспособность и срок службы растворов обезжиривания, травления, активации и пассивации, и снизить нагрузку на очистные сооружения.

### **Why Plating Racks Should be Insulated**

**Domrachev R.A., Shishkina S.V., Mamaev V.I.**

One of major reasons for over consumption of nonferrous metals in plating processes is their deposition on non-insulated areas of plating racks [1]. This area might constitute 15 to 35% of the total surface area of plated parts. Therefore the consumption of anodes may include up to 35% of useless loss which may reach hundreds or even thousands of kilograms per annum for an ordinary plating shop (Fig.1). Another reason for the prevention of such deposition is the contamination of process solutions in pretreatment operations. For example, zinc and cadmium are completely stripped from the racks in cleaning and pickling solutions resulting in more frequent replenishments and greater chemicals consumption (Fig.2). Chromate-based solutions used for the passivation of zinc coatings are dumped quite frequently due to the built-up of zinc ions. The data

obtained by computer modeling for the built-up of zinc ions in a bright-dip-passivation solution are shown in Fig.3. It can be seen from the graph in Fig.3 that for a 1000 l solution volume the total parts area may be increased from 4840 m<sup>2</sup> (point A in Fig.3b) up to 7200 m<sup>2</sup> (point A Fig.3a). In purely passivating solution, which is characterized by much slower zinc dissolution rate limiting zinc ions concentration is not reached at all due to the compensation of the input of zinc by its dragout at the level equal to 7,1 g/l (surface 2 and 3 in Fig.3 are not intersected). Therefore it will be possible to reduce dumping of chromate solutions by dividing the operations of bright-dip and passivation. So the insulation of racks may reduce consumption of metal anodes and chemicals, increase the life-time of process solutions and reduce the load on waste-treatment units.

Одной из причин повышенного расхода цветных металлов в гальванотехнике является их осаждение на неизолированных частях подвесных приспособлений [1]. Как показывают балансовые расчеты [1, 2], в некоторых случаях эти потери существенно превышают унос в промывные ванны, традиционно считающиеся основной причиной потерь цветных металлов [3]. Несмотря на существование эффективных технологий и материалов для изоляции [4], использование неизолированных подвесных приспособлений достаточно широко распространено [2].

Проведенный нами анализ соотношения поверхностей подвесок различных конструкций и деталей, обрабатываемых в реальном производ-

стве, показал, что покрываемая поверхность подвески может составлять от 15 до 35 % от поверхности деталей. Таким образом, масса металла, затрачиваемого на покрытие подвески, может составить до 35 % от общей массы израсходованных анодов, что в зависимости от годовой программы составляет от нескольких сот до тысяч килограммов в год (рис. 1). Применение изолированных подвесок, площадь открытых контактов которых не превышает 5 – 7 % от площади деталей, снижает эти затраты в 3 – 5 раз.

Осаждение металла на подвески сопряжено не только с его дополнительным непроизводительным расходом, но и с осложнениями при проведении подготовительных операций. Подвески с



новой партией деталей попадают в ванны подготовительных операций, где может происходить растворение осажденных на них металлов.

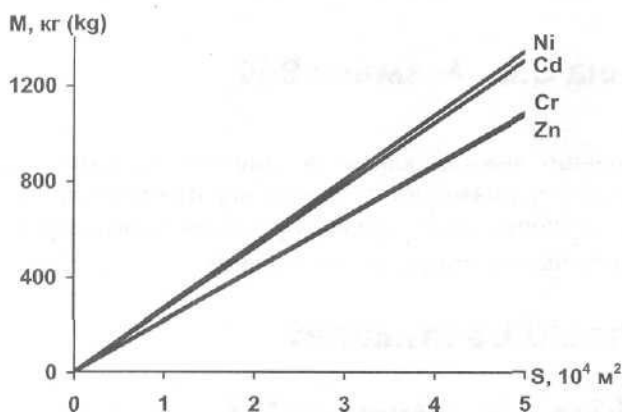


Рис. 1. Зависимость массы металлов, осажденных на неизолированной подвеске, от производственной программы (толщина покрытия 6 мкм)

Fig.1. Effect of plated area on the amount of metals deposited on noninsulated parts of racks (plate thickness 6 μm)

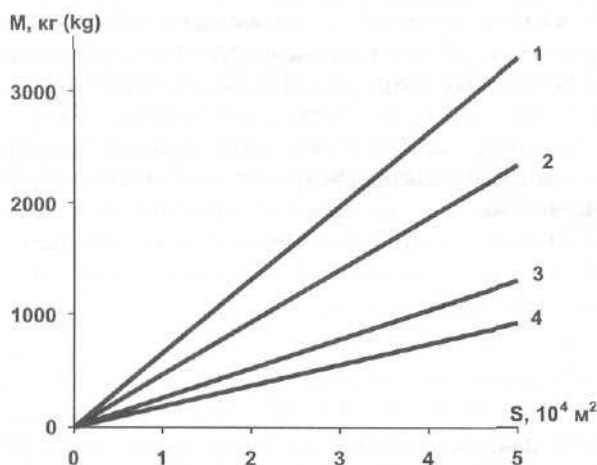


Рис. 2. Зависимость массы HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) (кривые 1,2) и NaOH (кривые 3,4), израсходованных на растворение цинка (1,3) и кадмия (2,4), осажденных на неизолированной подвеске, в ваннах обезжиривания и травления, от производственной программы

Fig.2. Consumption of HCl (1.19 g/cm<sup>3</sup>) (curves 1,2) and NaOH (curves 3,4) spent due to the stripping of Zn (1,3) and Cd (2,4) from the noninsulated racks as the functions of plated area

Как показано в [5], никель и хром имеют очень низкую скорость растворения в кислых и щелочных растворах (исключение составляет процесс анодного обезжиривания, при котором хром быстро растворяется [6]). Эти металлы, накапливаясь на подвесках в виде наростов и дендритов, чаще всего попадают в твердые отходы.

Цинк и кадмий практически полностью растворяются в растворах обезжиривания и травления, что приводит к дополнительному расходу химикатов (рис. 2) и более частым корректировкам. Растворение более электроотрицательного металла с подвески приводит к тому, что большую часть времени, отведенного на операции травления и активации, эти процессы практически не происходят. При этом на поверхности деталей локализуется процесс выделения водорода, что ведет к интенсификации наводораживания. Кроме того, накопление ионов цинка и кадмия в этих ваннах снижает эффективность процессов и ведет к более частой замене растворов, что увеличивает нагрузку на очистные сооружения. При этом потери цветных металлов остаются большими даже при наличии ванн улавливания и локальной очистки промывных вод после ванны покрытия.

Ванны хроматной пассивации цинковых покрытий относятся к часто сменяемым вследствие накопления в них ионов цинка. Согласно [7] покрытие растворяется на толщину от 0,2 (без осветления) до 2 мкм (с осветлением). При достижении концентрации ионов цинка 25 г/л [8] ванна обычно сбрасывается на очистные сооружения.

Нами проведено компьютерное моделирование накопления ионов цинка в электролите совмещенного осветления-пассивации, основанное на итерационных расчетах по уравнениям:

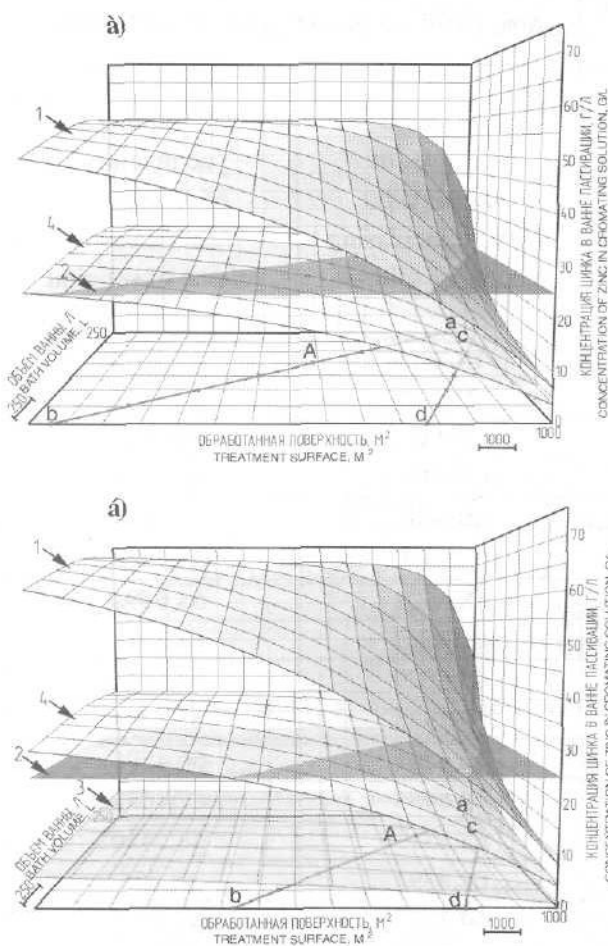
$$C_i = C_i - \frac{q \cdot (S_{дет.} + S_{подв.}) \cdot C_i}{V}$$

$$C = \sum_{i=1}^n C_i$$

где  $10^{-3}$  – коэффициент пересчета;  $C$  – концентрация ионов цинка в ванне пассивации, г/л;  $h$  – толщина растворяемого слоя металла, мкм;  $\rho$  – плотность металла, кг/м<sup>3</sup>;  $S_{дет.}$  – площадь единичной загрузки, м<sup>2</sup>;  $S_{подв.}$  – площадь неизолированной части подвески, м<sup>2</sup>;  $V$  – объем ванны, л;  $q$  – удельный унос раствора из ванны, л/м<sup>2</sup>;  $n$  – количество

загрузок ванны.

Расчеты проведены для ванн различного объема при различных толщинах растворения цинка: минимальной – 0,2 мкм (рис. 3б, поверхность 3), максимальной – 2 мкм (рис. 3, поверхность 1), средней – 1 мкм (рис. 3, поверхность 4). Показано, что при использовании изолированных подвесок поверхность обработанных деталей до выхода из строя ванны объемом 1000 л увеличивается с 4840 до 7200 м<sup>2</sup> (линия ab, точка А на рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость концентрации цинка в ванне пассивации от обработанной поверхности и объема ванны: поверхность концентраций цинка в ванне пассивации с осветлением (1, 4), без осветления (3); 2 – плоскость предельной концентрации ионов цинка; ab – проекция пересечения поверхности 4 и плоскости 2; cd – проекция пересечения поверхности 1 и плоскости 2); а – изолированная подвеска; б – неизолированная подвеска

**Fig.3.** Concentration of Zn ions in the passivating solution as a function of plated surface area and tank volume. 1,4. – with bright-dip; 3. – without bright-dip; 2. – plane representing limiting Zn concentration; ab – projection of the intersection of the surfaces 4 and 2; cd – same for 1 and 2:

Интересный результат получен для ванны пассивации без осветления (рис. 3б, поверхность 2). Даже при использовании неизолированной подвески в такой ванне не достигается предельная концентрация ионов цинка (поверхности 2 и 3 на рис. 3б не пересекаются), т.к. его поступление в ванну в результате растворения с подвески и деталей быстро становится равным уносу и стабилизируется на уровне 7,1 г/л. Следовательно, для снижения сброса хроматных растворов на очистные сооружения операции осветления и пассивации цинковых покрытий целесообразно проводить в отдельных ваннах.

Таким образом, изоляция подвесных приспособлений позволяет уменьшить затраты цветных металлов и химикатов при нанесении покрытий, повысить срок службы часто сменяемых растворов предварительных и заключительных операций и тем самым существенно снизить нагрузку на очистные сооружения.

**Литература**

1. Шишкина С.В., Хранилов .П., Мамаев В.И., Карасев В. Ю., Гущина Е.В. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1999. – № 1, VII, С. 40–46.
2. Шишкина С.В., Домрачев Р.А., Хранилов Ю.П., Мамаев В.И. Материалы ежегодной научно-технической конференции “Наука – производство – технология – экология”, Киров, 2000, С. 102.
3. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: «Глобус», 1998, – 302 с.
4. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. М.: “Глобус”, 2002. – 208 с.
5. Домрачев Р.А. Разработка материальных балансов гальванических производств и мер по снижению их материалоемкости и экологической опасности. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук; Москва, 2004. – 17 с.
6. Богорад Л.Я. Хромирование. – Л.: Машиностроение, 1984. – 97 с.
7. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
8. Процесс голубого хромирования цинковых покрытий. / Технологическая инструкция ЗАО «ХЕМЭТА»; Вильнюс, 2001. – 6 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Таблица 1. Сравнение изменения концентрации цинка в ванне пассивации (объём 1000 л) с учетом увеличения объёма раствора и без него.**

**Table 1. Zinc concentration changes in the passivating solution (1000 l) with and without correction taking into account increasing solution volume.**

Обработанная поверхность, м <sup>2</sup> Treated surface area, m <sup>2</sup>	С, г/л (при толщине растворённого цинкового покрытия – 0,2 мкм) С, g/l (stripped 0,2 μm)		С, г/л (при толщине растворённого цинкового покрытия – 2 мкм) С, g/l (stripped 2 μm)	
	Без учета увеличения объёма р-ра Without increasing volume of solution	С учетом увеличения объёма р-ра With increasing volume of solution	Без учета увеличения объёма р-ра Without increasing volume of solution	С учетом увеличения объёма р-ра With increasing volume of solution
1000	1,5703	1,5703	15,7029	15,7034
2000	2,7932	2,7934	27,932	27,9336
3000	3,7456	3,7459	37,4558	37,4588
4000	4,4873	4,4877	44,8726	44,8773
5000	5,0649	5,0655	50,6487	50,655
6000	5,5147	5,5155	55,1469	55,1548
7000	5,865	5,8659	58,6501	58,6594
8000	6,1378	6,1389	61,3782	61,3888
9000	6,3503	6,3515	63,5029	63,5146
10000	6,5157	6,517	65,1575	65,1701
11000	6,6446	6,646	66,4461	66,4596
12000	6,745	6,7464	67,4496	67,4638
13000	6,8231	6,8246	68,2311	68,2459
14000	6,884	6,8855	68,8397	68,855
15000	6,9314	6,9329	69,3137	69,3295
16000	6,9683	6,9699	69,6828	69,6989
17000	6,997	6,9987	69,9703	69,9867
18000	7,0194	7,0211	70,1942	70,2108
19000	7,0368	7,0385	70,3685	70,3854
20000	7,0504	7,0521	70,5043	70,5213
21000	7,061	7,0627	70,61	70,6272
22000	7,0692	7,071	70,6924	70,7096
23000	7,0756	7,0774	70,7565	70,7739

24000	7,0806	7,0824	70,8064	70,8239
25000	7,0845	7,0863	70,8453	70,8628
26000	7,0876	7,0893	70,8756	70,8932
27000	7,0899	7,0917	70,8992	70,9168
28000	7,0918	7,0935	70,9176	70,9352
29000	7,0932	7,095	70,9319	70,9495
30000	7,0943	7,0961	70,943	70,9607

**Вятский Государственный университет, г.Киров, Россия  
Vyatka State University, Kirov, Vyatka, Russia**



## **ООО "ГРАНИТ - М"**

### **СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА — ГАРАНТИЯ НАДЕЖНОСТИ, ДОЛГОВЕЧНОСТИ, ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

**ООО «Гранит-М»**, г. Уварово, Тамбовской обл., является производителем оборудования с применением полипропиленовых, фторопластовых и полиэтиленовых листов собственного изготовления, толщиной от 6 до 80 мм.

**ООО «Гранит-М»** уже двенадцать лет работает на рынке гальванического оборудования и за это время разработало и изготовило для своих клиентов:

- комплектные автоматические и механизированные барабанно-подвесочные линии гальванопокрытий;
- установки покрытия деталей насыпью барабанного и колокольного типов;
- ванны гальванические ручного обслуживания, емкости прямоугольные и цилиндрические до 30 м<sup>3</sup>;
- системы вытяжной и приточной вентиляции; системы очистки стоков;
- химстойкую запорную арматуру и насосные агрегаты с применением полипропилена и фторопласта.

По технологическим процессам нанесения покрытий **ООО «Гранит-М»** сотрудничает с фирмой «ХЕМЕТА» – ведущим предприятием в данной отрасли.

**ООО «Гранит-М»** предлагает всем заинтересованным предприятиям деловое сотрудничество и приглашает посетить наше предприятие или его Тамбовское представительство для более детального ознакомления и переговоров.

**ООО «Гранит-М»:** 393462 г. Уварово, Тамбовской обл., ул. Б. Садовая, 29;  
тел/факс (07558) 2-29-50; 2-28-03

**Тамбовское представительство ООО «Гранит-М»:**

392000 г. Тамбов, ул. Московская, 23"А», офис 87; тел/факс (0752) 72-97-52

[http:// www.granit-m.ru](http://www.granit-m.ru); E-mail: [granit-m@mail.ru](mailto:granit-m@mail.ru), [info@granit-m.ru](mailto:info@granit-m.ru)

## **Ответы на вопросы читателей Answers to Readers Questions**

**Вопрос:** «На прошедшей 15-17 марта 2005 года Международной Конференции «Покрывать и обработка поверхности» докладчики неоднократно упоминали метод вакуумного испарения сточных вод как один из перспективных для очистки сточных вод гальванических производств. Хотелось бы узнать более подробно обо всех преимуществах этого метода, какие у него недостатки и ограничения?»

**Ответ:**

### **Рекомендации по применению выпарных установок**

Выпариванием называют процесс концентрирования жидких растворов практически нелетучих веществ путём частичного удаления растворителя испарением при кипении жидкости. В процессе выпаривания растворитель удаляется из всего объёма раствора, в то время как при температурах ниже температур кипения испарение происходит только с поверхности жидкости.

Концентрированные растворы и твёрдые вещества, получаемые в результате выпаривания, легче и дешевле перерабатывать, хранить и транспортировать.

Процессы выпаривания проводят под вакуумом, при повышенном и атмосферном давлениях. Выбор давления связан со свойствами выпариваемого раствора и возможностью использования тепла вторичного пара.

Выпаривание под вакуумом имеет определённые преимущества перед выпариванием при атмосферном давлении, несмотря на то, что теплота испарения раствора несколько возрастает с понижением давления и соответственно увеличивается расход пара на выпаривание растворителя (воды).

При выпаривании под вакуумом становится возможным проводить процесс при более низких температурах, что важно в случае концентрирования растворов веществ, склонных к разложению при повышенных температурах (аммонийные соли, некоторые органические вещества и т.д.). Кроме того, при разрежении увеличивается полезная разность температур между греющим агентом и раствором, что позволяет уменьшить поверхность нагрева аппарата.

Применение вакуума даёт возможность использовать в качестве греющего агента, кроме первичного пара, вторичный пар самой выпарной установки (пар, образующийся при выпаривании

кипящего раствора), что снижает расход первичного греющего пара.

Вместе с тем при применении вакуума удорожается выпарная установка, поскольку требуется дополнительные затраты на устройство для создания вакуума (конденсаторы, ловушки, вакуум-насосы), а также увеличиваются эксплуатационные расходы.

Экономия первичного пара (и соответственно топлива) может быть достигнута также в выпарных установках с тепловым насосом. В таких установках вторичный пар на выходе из аппарата сжимается с помощью теплового насоса (например, термокомпрессора) до давления, соответствующего температуре первичного пара, после чего он вновь возвращается в аппарат для выпаривания раствора.

Выпарные установки в гальванотехнике находят применение исключительно для упаривания воды из ванн улавливания (рис.1) или промывной воды, вытекающей из многоступенчатых промывных ванн (рис.2). Использование выпарных установок в таких схемах позволяет вернуть в технологические ванны дорогостоящие компоненты и уменьшить (или полностью исключить) сброс на очистные сооружения соединений меди, никеля, хрома, цинка и др. тяжёлых металлов, резко сократив при этом затраты на очистку сточных вод.

При упаривании промывная вода концентрируется (обычно 1:10), дистиллят возвращается в промывную ванну, а концентрат направляется в технологическую ванну. При этом существует опасность постепенного увеличения концентрации примесей в технологических растворах (продуктов разложения блескообразователей, анодных шламов, продуктов коррозии деталей, упавших на дно ванны, и т.п.).

Наличие таких примесей в электролитах приводит к ухудшению качества покрытий, в частности:

- к появлению питтинга или хрупкости осадков (при накоплении органических примесей),
- к шероховатости осадков (при наличии механических загрязнений),
- к потемнению никелевых осадков (при загрязнении медью, железом, цинком),
- к появлению тёмных губчатых кадмиевых и цинковых покрытий (при наличии свинца, олова, или никеля, железа);
- к шелушению осадков (при наличии хрома и др).

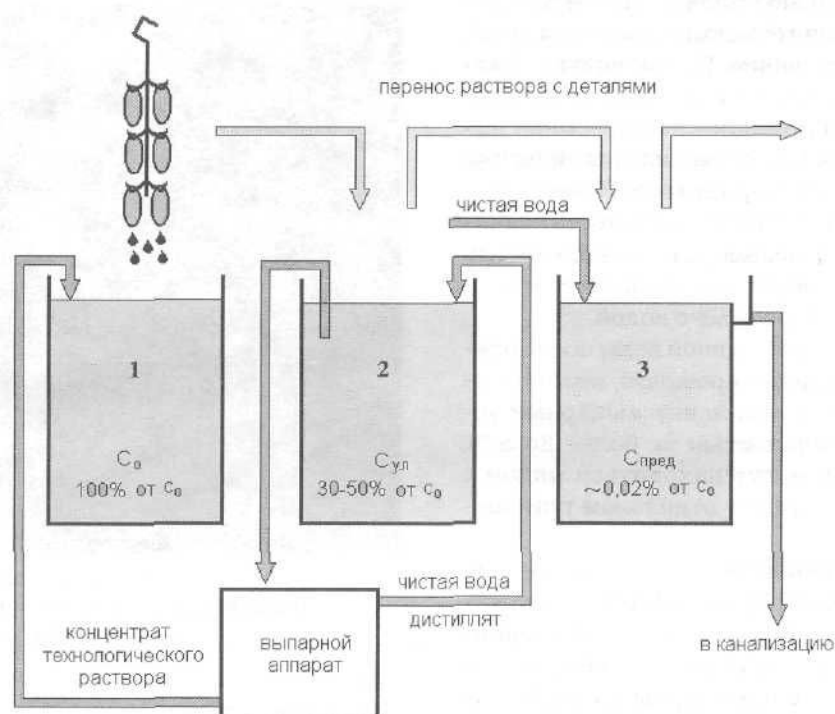


Рис. 1. Схема использования выпарной установки при ванне улавливания:

1.- ванна с технологическим раствором; 2. - ванна улавливания; 3. - ванна проточной промывки

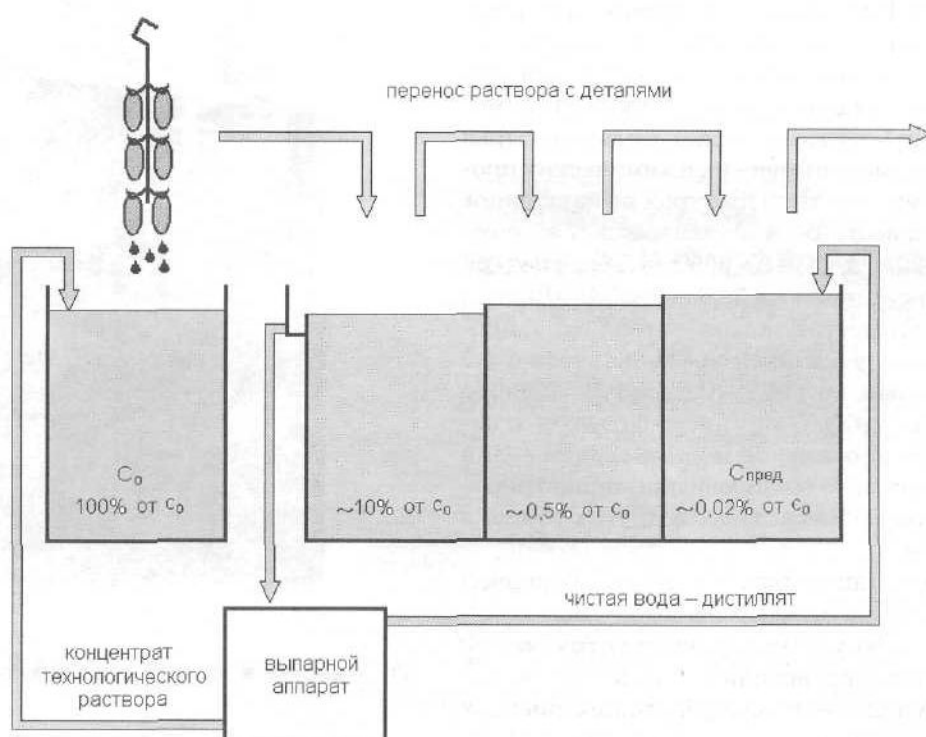


Рис. 2. Схема использования выпарной установки при трёхкаскадной ванне промывки

Для исключения накопления примесей требуется предварительная очистка промывной воды, поступающей на упаривание. С этой целью обычно перед выпарной установкой предусматривается блок аппаратов, состоящий, например, из адсорбционного фильтра для удаления органических веществ и ионообменных фильтров. Кроме того, для подпитки ванн улавливания и многоступенчатых промывных ванн необходимо использовать деминерализованную воду, что позволяет минимизировать примеси, вносимые с водой.

Для упаривания промывной воды после операций хромирования, никелирования, меднения и др. предусматриваются локальные выпарные установки производительностью не более 25 л/ч. Выпарные установки могут находиться рядом с промывными ваннами или в отдельном помещении.

Широкое применение находят выпарные установки итальянской фирмы «Ekipo», выпускающей большой спектр испарителей с внутренними и выносными теплообменниками, работающих на паре, горячей воде или электроэнергии. Испарители с тепловым насосом - сложное и дорогостоящее оборудование. Например, выпарная установка производительностью 100 л/ч стоит 1-2 млн.руб в зависимости от применяемого материала и конструкции. Среди отечественных установок следует отметить вакуумные выпарные аппараты ООО «ИРЕА-ПЕНЗМАШ», выпускающего вакуумные выпарные установки (ВВА) и вакуум-выпарные пульсационные установки (ВВПА) для концентрирования жидких пищевых продуктов (молока, соков и др.), экстрактов растительного сырья и растворов фармацевтических и химических производств при низких температурах выпаривания. Производительность ВВА по испаренной воде составляет 60-120 л/ч, ВВПА - 300 л/ч. Температура упариваемого раствора не более  $45 \pm 5^\circ\text{C}$ . При использовании в качестве теплоносителя пара, производительность установки увеличивается в 2,5 раза. Специальная цена на ВВПА (рис. 3) - 29900 \$.

Компания «Артлайф Техно» разрабатывает и изготавливает из зеркальной нержавеющей стали вакуумные выпарные установки для концентрирования растворов минеральных и других солей, а также щелочей.

Базовая комплектация (рис.4) включает выпарной аппарат или аппараты, соединенные между собой в многокорпусную установку, кожухотрубчатый конденсатор для конденсации вторичного пара, систему КИПиА для контроля и регулирования параметров и систему паро- и продуктопроводов. В дополнительную комплектацию входят парогенератор электродного типа, конденсатоотводчик блоч-

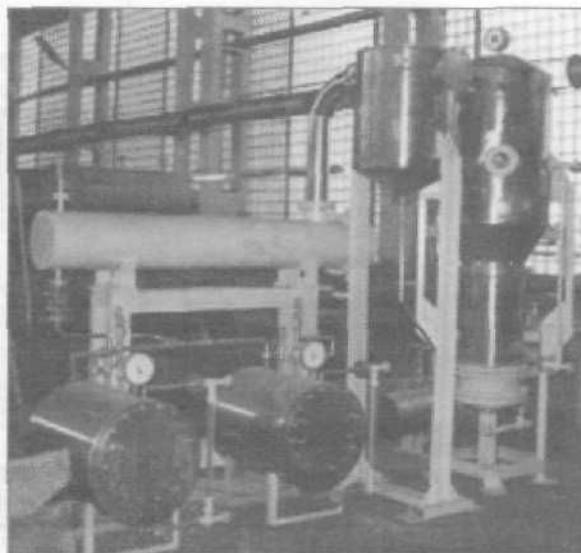


Рис.3. Вакуум-выпарная пульсационная установка (ВВПА)

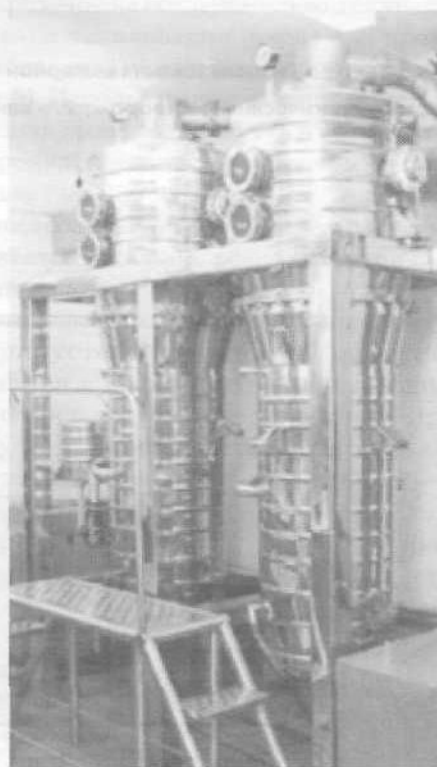
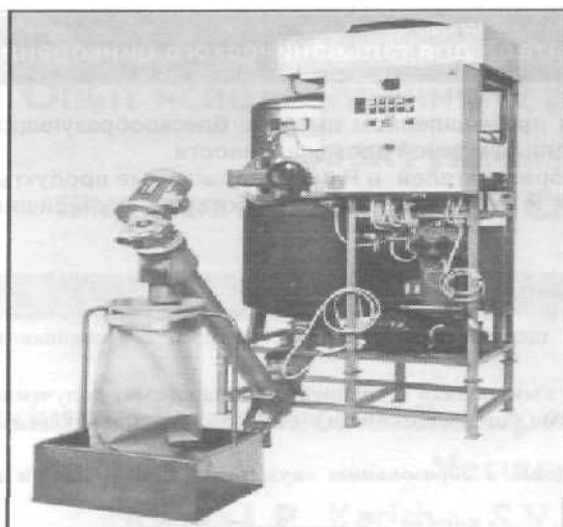


Рис.4. Вакуум-выпарная установка компании «Артлайф Техно»



**Рис.5. Вакуум-выпарная установка компании итальянской фирмы "Екіро"**

ного типа оригинальной конструкции, ёмкость для исходного раствора, сборники для концентрированного раствора и сборники для конденсата вторичных паров.

Для упаривания (с образованием сухого продукта) фильтратов обезвреженных концентрированных отработанных растворов, содержащих хорошо ра-

створимые соединения (в основном сульфаты, хлориды, нитраты натрия), может использоваться выпарная установка итальянской фирмы "Екіро" производительностью до 100 л/ч (рис.5). Образующиеся при упаривании твёрдые осадки специальными скребками снимаются со стен испарителя и шнеком выгружаются в мешки.

**В.А.Мазур, С.С.Виноградов**



**ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ  
И ЭНЕРГИЧНЫЕ СОТРУДНИКИ,  
СПОСОБНЫЕ ПРИНЕСТИ УСПЕХ  
ЛЮБОЙ ФИРМЕ!**

Центр дополнительных образовательных услуг Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева предлагает свои услуги различным фирмам и организациям в поиске и подборе квалифицированных кадров.

Наличие обширного банка данных выпускников университета, а также специалистов с опытом коммерческой, производственной и научной работы позволяет сделать предварительный отбор кандидатов в соответствии с требованиями фирмы.

**НАШ АДРЕС:** 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

РХТУ им. Д. И. Менделеева. Центр дополнительных образовательных услуг  
тел.(факс) 978-95-15



## **Опыт использования установки очистки сточных вод с вакуумным выпариванием**

**Фирсова Л.П., Карышев С.Б., Домрачев Р.А., Шишкина С.В.**

Описан опыт использования вакуумно-выпарной установки, внедрение которой позволило не только сократить расходы на очистку сточных вод, но и существенно снизить водопотребление.

*Industrial Experience*

## **Industrial Experience of the Operation of Waste Treatment Union Using Vacuum Evaporation**

**Firsova L.P., Karishev S.V., Domrachev R.A., Shishkina S.V.**

One of effective ways for the reduction in the consumption of materials and water in electroplating is the method of evaporation, which reduces the consumption of water and allows to reuse condensate in rinsing operations. The process was implemented in "OAO Electropribor", in Cheboksary city. A multi-process plating line is operating in the plating shop (OOO "Granit-M", Uvarovo). All waste water from this line come to reagent waste-treatment unit. Then clarified water comes to a vacuum-evaporation unit shown in Fig.1, a flow-sheet being demonstrated in Fig.2. Liquid waste solution with total content of alkaline metal salts 30-35 at.% is drained from evaporation unit. It does not contain any toxic components. Condensate formed feeds rinsing tanks. Economic efficiency of the system is ensure by minization of the total volume of waste water due to the use of a specially designed system of rinsing operations [1] which includes three-stage cascade rinsing tanks and multiple recycling of the same water used for rinsing (Fig.3). This system ensures minimum consumption of water in rinsing operations and high quality of rinsing. Automatic fresh water supply eliminates its uncontrolled consumption. The system described has been in operation since October, 2004.

Снижение материалоёмкости и водопотребления в гальваническом производстве позволяет уменьшить его экологическую опасность и повысить экономическую эффективность.

Один из путей решения этой проблемы – применение для снижения водопотребления метода выпаривания, позволяющего использовать конденсат в промывных операциях. Этот метод внедрен на ОАО «Электроприбор», г. Чебоксары.

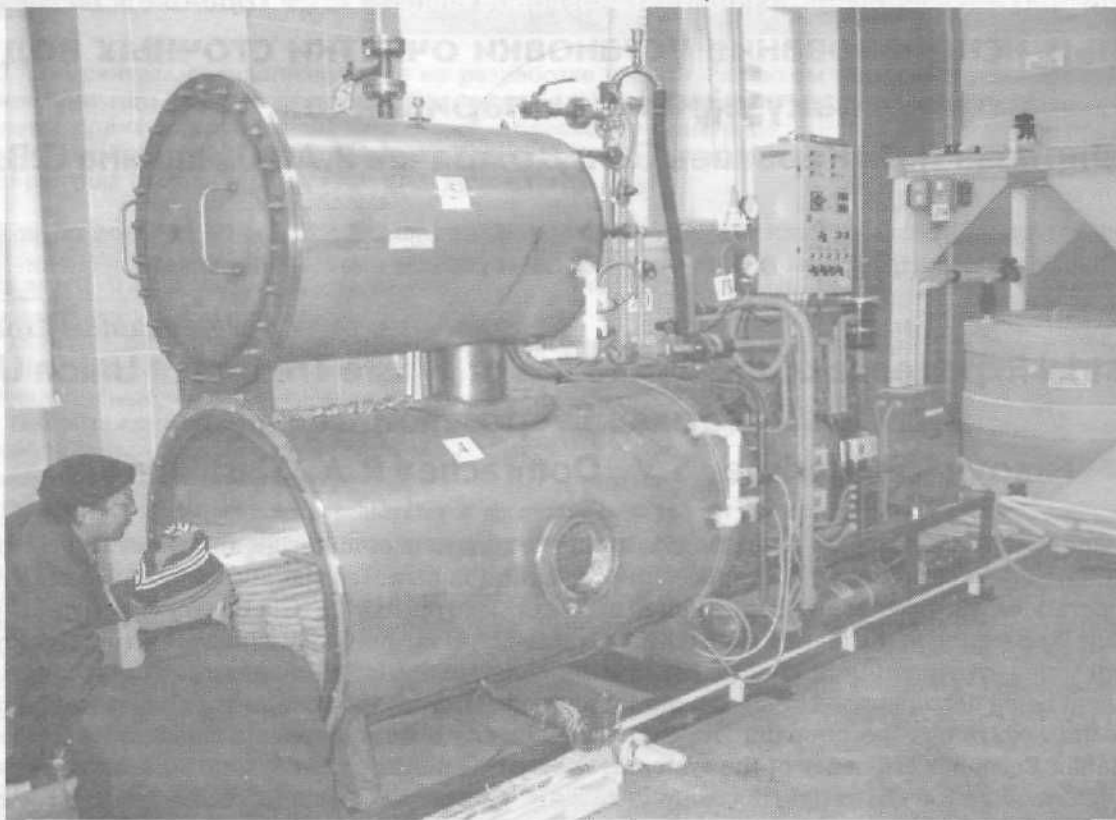
На гальваническом участке работает многопроцессная линия нанесения покрытий (ООО «Гранит – М», г. Уварово) годовой производительностью около 10000 м<sup>2</sup>, на которой производятся никелирование, цинкование с хроматной пассивацией, покрытие сплавом олово-висмут, химическое оксидирование алюминиевых сплавов. Сточные воды с этой линии направляются на установку реагентной очистки, расположенную в подвале.

Пulpа труднорастворимых гидроксидов обезвоживается на вакуумном фильтре и после досушивания отправляется на предприятие, принимающее гальваношламы для утилизации. Осветленная вода подается на вакуумную испаритель-

ную установку, общий вид которой представлен на рис. 1, а схема функционирования – на рис. 2.

Компрессор (1) осуществляет сжатие паров фреона, сопровождающееся повышением их температуры. Проходя по змеевику (2) в выпарном аппарате (3), они нагревают раствор. При определенном вакууме 0,1-0,5 мм рт.ст, создаваемом вакуумным насосом (4) и эжектором (5), вода кипит и испаряется при температуре 40-45°С. Поступая в змеевик (6) и расширяясь, пары фреона охлаждаются и на поверхности змеевика происходит конденсация водяного пара, поступающего из выпарного аппарата (3). Образующийся в баке (7) конденсат подается на гальванический участок в систему промывки. По мере выпаривания раствора идет дозаправка аппарата: открывается электромагнитный клапан (8) и раствор из внешней емкости поступает в выпарной аппарат (3).

Из выпарного аппарата периодически отводится раствор солей щелочных металлов (общее содержание 30-35 вес. %), не относящийся к токсичным отходам.



**Рис. 1. Вакуумная выпарная установка, модель Q – 50. Изготовитель – ОАО «Кировский завод» ЗАО «Атомэнерго», г. Санкт-Петербург**

**Fig.1. Vacuum evaporation unit, Q-50 model. Manufacturer – “OAO “Kirov Plant” ZAO “Atomenergo”, St.Petersburg**

Компрессор (1) осуществляет сжатие паров фреона, сопровождающееся повышением их температуры. Проходя по змеевику (2) в выпарном аппарате (3), они нагревают раствор. При определенном вакууме 0,1-0,5 мм рт.ст, создаваемом вакуумным насосом (4) и эжектором (5), вода кипит и испаряется при температуре 40–45°C. Поступая в змеевик (6) и расширяясь, пары фреона охлаждаются и на поверхности змеевика происходит конденсация водяного пара, поступающего из выпарного аппарата (3). Образующийся в баке (7) конденсат подается на гальванический участок в систему промывки. По мере выпаривания раствора идет дозаправка аппарата: открывается электромагнитный клапан (8) и раствор из внешней емкости поступает в выпарной аппарат (3).

Из выпарного аппарата периодически отводится раствор солей щелочных металлов (общее содержание 30–35 вес. %), не относящийся к токсичным отходам.

Рентабельность эксплуатации вакуумной выпарной установки обеспечивается минимизацией объема сточных вод, которая достигается специально разработанной схемой промывных операций [1], включающей трехступенчатые каскадные ванны и многократное использование одной и той же воды (рис.3).

При достижении в последней ступени каскада (6) концентрации, близкой к ПДК на промывку [2], концентратомер подает сигнал на включение вентилей подачи на каскаде (6) и слива на каскаде (2), а также устройств перекачки воды при помощи сжатого воздуха (эрлифтов). Происходит одновременная замена воды во всех ваннах промывки: свежая вода поступает в промывку после покрытия (6), вода из которой поступает в промывку после травления (4), а промывная вода после травления – в каскад промывки после обезжиривания (2). Из этого каскада происходит слив на очистную установку. После этого проток в ваннах промывки



Рис.2. Схема функционирования выпарного аппарата: 1. — компрессор; 2,6. — эмеевик; 3. — выпарной аппарат; 4. — вакуум-насос; 5. — эжектор; 7. — бак; 8. — электромагнитный клапан; 9. — очищенные воды; 10. — термодатчик; 11. — раствор солей

Fig.2. Flow-sheet for the operation of evaporation unit; 1. — compressor; 2,6. — coil; 3. — evaporator; 4. — vacuum pump; 5. — ejector; 7. — container; 8. — electromagnetic valve; 9. — purified water; 10. — thermo-valve; 11. — salt-containing effluent

отсутствует вплоть до достижения ПДК в последней ступени каскада (6).

Система обеспечивает минимально возможный объем водопотребления в промывных операциях и качественную промывку. Автоматическая подача воды исключает ее бесконтрольное потребление.

Описанная система очистки сточных вод эксплуатируется на предприятии с октября 2004 года. Внедрение метода вакуумного выпаривания позволило резко снизить водопотребление на гальваническом участке и повысить культуру производства.

#### Литература

1. Агапов И.И., Барк Г.И., Гендлер Б.И., Каширин В.В., Милованов И.В., Медведева В.И., Фирсова Л.П., Андреев Е.В. Линия гальванохимической обработки деталей. Патент РФ на полезную модель № 44677 от 11 ноября 2004 г.

2. ГОСТ 9.314–90. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М.: Изд-во стандартов, 1990.

Вятский Государственный Университет,  
г. Киров, Россия  
Vyatka State University, Kirov, Vyatka,  
Russia

## Рефераты

### Abstracts

### Referate

#### Электроосаждение металлов и сплавов

*Твердое хромирование как износостойкое покрытие в интегрированной, полностью автоматизированной установке. Hartverchromung als Verschleisschutzschicht auf Bauteilen in fertigungsintegrierten, vollautomatischen Hartchromanlagen. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 895.*

Приведены технические характеристики новой установки рабочей площадью 25 м<sup>2</sup> (фирма LPW-Blasberg-UNS-System "LPW-Blasberg Anlagen GmbH") для нанесения покрытий из твердого хрома толщиной 12-30 мкм. Полностью автоматизированная установка обладает следующими параметрами: длина 6900 мм, ширина 2600, высота 3500, количество покрываемых изделий – максимум 900 в час или 475000 в месяц, хромируемая поверхность 225 дм<sup>2</sup>/час, плотность тока – максимум 900-1000 А/дм<sup>2</sup>, скорость осаждения 0,9 мкм/сек, твердость хрома 900 HV, 5 обезжиривающих ванн, 5 ванн травления, 5 ванн хромирования, 10 ванн промывок, объем ванн: хромирования – 900 л, травления – 250 л, щелочного обезжиривания – 250 л, промывки от щелочи – 400 л, от кислоты – 600 л, время переналадки под другие изделия 2 часа, инвестиционная стоимость 750000 евро.

*Механизм осаждения хрома и возможности управления процессом хромирования. Mechanismus der Verchromung und Moeglichkeiten der Prozesssteuerung. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 910.*

Кратко изложен «пленочный» механизм электроосаждения хрома из стандартного электролита. Для получения покрытий с хорошим сцеплением без потемнения, катодного подтравливания и подгаров, а также повышения кроющей способности и выхода по току необходимо, согласно изложенному механизму, точно поддерживать в электролите концентрацию хромовой кислоты, Cr<sup>3+</sup> и pH, причем интервал дозирования должен быть возможно короче, а также непрерывно удалять ионы тяжелых металлов. На основании изложенного механизма и теории хромирования можно довольно точно рассчитать изменение концентрации

Cr<sup>3+</sup> в электролите и достаточно точно ею управлять.

*Способ высокоскоростного нанесения на ленту покрытий сплавом золото-кобальт. Hochleistungs-Au/Co-Verfahren fuer die Bandbeschichtung. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 915.*

Описаны возможности нового метода непрерывного нанесения на движущуюся ленту покрытия Au-Co "Dodurex HS 100" по способу reel-to-reel (с барабана на барабан. Электролит может использоваться также для тампонного золочения. Осаждаемые блестящие Au-Co-покрытия, в основном, предназначены для использования в электротехнике и электронике в качестве покрытий для штеккерных разъемов.

*Электролитически осажденные сплавы никель-фосфор – функциональное вещество с недооцененным потенциалом? Elektrolytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungen – Funktionswerkstoffe mit unterschaeztiem Potential? // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 819.*

Описаны возможности нового электролита на сульфатной основе "Niphos" (фирма "Umicor Galvanotechnik GmbH"), содержащего никель в количестве 80 г/л и активный фосфор в количестве 25 г/л (60°C, pH 2,4-2,6; плотность тока 1-2 А/дм<sup>2</sup> для барабанов, 4 А/дм<sup>2</sup> для подвесок, 10-30 А/дм<sup>2</sup> для движущейся ленты, аноды – Ni или платинированный титан). Получаемые покрытия содержат фосфор в количестве 6-14% и имеют твердость после прогрева 400-1100 HV. Электролит предназначен для замены химического никелирования и имеет перед этим процессом следующие преимущества: более высокая скорость осаждения Ni-P, более экономичен, диапазон осаждаемых толщин 0,2-1000 мкм, нет опасности неконтролируемого осаждения никеля на стенках ванны и твердых частицах, содержание фосфора в покрытии легко управляется, отсутствие вредных стабилизаторов, нет необходимости использовать такие дорогие регенерационные методы, как ионообменные или мембранные.

*Новый электролит для гальванического осаждения алюминия с высокой скоростью осаждения и лучшей рассеивающей способностью. Neuer Elektrolyt*

*fuer Galvano-Aluminium mit hoechsten Abscheidungs-raten und bester Steuf-aehigkeit. // Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -831.*

Проведено сравнение по растворимости, рассеивающей способности, диапазону рабочих плотностей тока, температуроустойчивости и по устойчивости во время хранения нового электролита (фирма Kasant Alcotec GmbH), в состав которого входят 4 алкильных комплекса алюминия: триметиламмоний, триэтилалюминий, триизобутилалюминий и три-*n*-гексеналюминий, растворенные в толуоле (4К-электролит) и известного, в который входят 3 алкильных комплекса (3К электролит). Показано, что рассеивающая способность 4К на 28,6% выше, чем у 3К (измерялась глубина покрытия внутренней поверхности Cu-трубки), после прогрева при 100°C в течение 1 часа 4К имел проводимость 19,5 мС/см, а 3К – 17 мС/см. Водород на поверхности изделия при алюминировании появлялся в 3К при 2,5 А/дм<sup>2</sup>, а в 4К – при 3,5 А/дм<sup>2</sup>. В настоящее время фирма “Rasant Alcotec GmbH” монтирует новую большую установку для алюминирования изделий по вышеописанному методу.

*Duplex – покрытия Magni 560. Duplex – Beschichtungen Magni 560. // Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -893.*

Duplex – покрытия Magni 560, разработанные в США, состоят из следующих 3 слоев: гальванические Zn-покрытия толщиной 6-8 мкм, пассивный слой без Cr(VI) и органическое покрытие Magni-Top толщиной 4-6 мкм, содержащее коррозионностойкие пигменты из алюминия. Эта интересная комбинация покрытий, обладающая высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью, уже используется в Европе при изготовлении заклепок, тормозных петель, емкостей для хранения нефти, в автомобильной промышленности и строительной индустрии.

#### **Химические покрытия**

*Новый способ химического никелирования без сульфатов. Neue sulfatfreie chemisch Nickel-Verfahren. // Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -855.*

Новые растворы химического никелирования “Hessonnic 15 plus” и “Hessonnic HP-2”, разработанные фирмой “Hesse GmbH & Cie KG”, изготавливаются на базе гипофосфита никеля и отличаются не только высоким временем эксплуатации (выше 15 МТО, 1 МТО – количество высаженного никеля, равное его количеству в электролите), но и в отличие от растворов на базе ацетата никеля не эмитируют в рабочее пространство пары уксусной кислоты, вредные для здоровья.

*Способ химического никелирования с индуктивным нагревом изделия. Verfahren zur*

*stromlosen chemischen Vernickelung mit induktiver Erhitzung der Werkstuecke. // Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -834.*

Изучались возможности различных растворов химического никелирования при осуществлении индуктивного способа нагрева изделия с применением либо катушек индуктивности, охватывающих только изделие, либо планарного источника индуктивности. Приведены схемы никелирования, включающие в себя ванну, индуктивность, замкнутый контур циркуляции раствора и теплообменник. Преимущества: быстрый нагрев изделия до рабочей температуры (300 сек); низкая температура раствора, не находящегося вблизи покрываемого изделия (40°C), что исключает неконтролируемое осаждение никеля на твердых частицах в электролите и стенках ванны даже в отсутствии стабилизатора (например, солей свинца); очень точное управление температурой поверхности изделия. Этим методом можно никелировать как детали цилиндрической формы (детали моторов, проволоку), так и плоской (жесть, ленты, печатные платы). Отмечено, что при использовании индуктивного нагрева увеличивается содержание фосфора в покрытии. Так, при применении раствора LowPhos при индуктивном нагреве в покрытие включается 9% фосфора, а при обычном – 2-4%.

*Новый способ металлизации пластмасс. Neuartiges Verfahren zur Kunststoffmetallisierung. // Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -937.*

Новый способ “Meta-Coat” (фирма “Imotec GmbH”) для металлизации практически любых пластмасс, в том числе и усиленных волокнами, состоит из следующих шагов: активирование поверхности с помощью микроструктурирования (а не «мокрым» способом, как в известных методах), химическое нанесение проводящего слоя, гальваническое наращивание вплоть до 2 мм. Прочность сцепления покрытия с основой достигает при этом величины 35 Н/мм<sup>2</sup>, что позволяет обрабатывать эти покрытия механическими методами (например, сверление отверстий через покрытие, прокатка). “Meta-Coat” более экологичен, чем известные методы, поскольку в нем не используется химикаты.

#### **Обработка поверхности**

*Надежность качества в технике обработки поверхности. Qualitaetssicherung in der Oberflaechentechnik. // Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -828.*

На семинаре регионального общества гальванотехников в Нюрнберге (1 февраля 2005 года) были прочитаны доклады, посвященные существующим стандартам в области кратковременных коррозионных испытаний цинковых покрытий, моделированию климатических условий при долговре-

менных испытаниях, установкам и приборам, используемым при коррозионных испытаниях, испытанию на коррозионную стойкость изделий большой площади и др.

*Наночастицы в технике обработки поверхности. Nanopartikel in der Oberflächentechnik. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 824.*

Проведено сравнение по коррозионной стойкости и способности к самозалечиванию следующих 4-х методов пассивирования Zn- и Zn-Fe-покрытий: тонкослойное пассивирование без Cr(VI) (толщина пленки – 80-150 нм), толстослойное пассивирование (240 нм); тонкослойное нанопассивирование с включением наночастиц SiO<sub>2</sub> “Lanthane TR175”, желтое пассивирование на базе Cr(VI). На поверхность всех пленок наносили крестообразные царапины и после этого проводилось коррозионное испытание в солевом тумане. Первые 2 метода не обладают самозалечивающим эффектом и поэтому вокруг царапин наблюдалась сильная коррозия. Нанопассивирование обладает явным самозалечивающим эффектом, однако несколько уступает желтому хроматированию. Нанопассивные пленки на 60% повышают коррозионную стойкость (коррозия до основного металла) Zn-покрытий и на 20% покрытий сплавом Zn-Fe.

*Недостаточная прочность сцепления твердых хромовых покрытий. Ungenuegende Haftfestigkeit von Hartchrom. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 908.*

Отмечено, что при шлифовке твердых хромовых покрытий часто имеет место отслаивание. Повысить прочность сцепления Cr-покрытий с основой можно, исходя из следующих рекомендаций: если основой служит сталь, легированная Cr, W или Mn или сталь с твердостью выше 40 по Роквеллу, то необходимы специальные методы подготовки поверхности, например, анодное травление (можно в том же электролите или в 30%-60%-ной серной кислоте при плотности тока 20-30 А/дм<sup>2</sup> в течение 0,5-10 мин), создание с помощью специальных экранов равномерного распределения силовых электрических линий, не допускать во время шлифовки локального перегрева поверхности. Состав электролита хромирования и режимы электролиза практически не влияют на прочность сцепления. Зато различные загрязнения (особенно, нитраты) значительно снижают прочность сцепления.

*Испытание на чистоту можно легко осуществлять. Sauberkeitspruefung leicht gemacht. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 874.*

Фирмой «asp-advanced clean production GmbH» разработана сенсорная система для быстрой оценки качества поверхности изделий после проведения процессов очистки поверхности. Сис-

тема основана на измерении яркости поверхности при освещении, которая изменяется в зависимости от толщины пленки загрязнений. Прибор весит всего 500 г и может оценивать загрязняющие пленки толщиной до 500 нм. Прибор работает по принципу хорошо/плохо, что и показывает экран дисплея.

#### **Альтернативные покрытия**

*Декоративное плазменное покрытие. Dekorative Plasmabeschichtung. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 915.*

Фирма “Plasma Electronic GmbH” разработала новое декоративное покрытие “Decocer”, которое наносится с помощью плазмы низкого давления на поверхность изделий из алюминия, стали или хрома. Покрытие благодаря интерференции придает поверхности радужный переливчатый характер и обладает при этом высокой коррозионной стойкостью. Оно может быть использовано при декорировании музыкальных инструментов, изделий быта и автомобильных деталей.

#### **Оборудование**

*Надежный нагреватель для ванн с высокой скоростью нагрева. Sicherheits-Badwaermer mit erhoehter Heizleistung. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4. – 925.*

Фирме “Mazureczak Electrowaerme GmbH” удалось создать нагревательные трубы из нового материала политетрафторэтилен-компаунд с поверхностной нагрузкой 2,8 Вт/см<sup>2</sup>, что на 25% выше, чем у труб, изготовленных из политетрафторэтилена. Из этого материала фирма изготавливает нагревательные трубы для ванн длиной 800 мм с номинальной мощностью нагрева 2 кВт (ранее 1,6 кВт при таких же размерах). Трубы обладают очень высокой химической стойкостью.

#### **Экология**

*Системные решения фирмы “Atotech” в области повышения надежности процессов и их совместимости и окружающей средой. Atotech Systemloesungen fuer mehr Prozesssicherheit und Umweltvertaeglichkeit. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No4.*

Приведено три примера системных решений фирмы “Atotech Deutschland GmbH” в области гальванотехники. Eden-система, базирующаяся на очистке растворов химического никелирования методом электролиза, позволяет практически неограниченно увеличить время эксплуатации ванн химического никелирования (более 2000 МТО, 1 МТО соответствует количеству осажденного никеля равному его количеству в растворе) при сохранении качества покрытия; регенерационная система “Nikotect” селективно удаляет из элект-

ролитов блестящего никелирования и меднения органические продукты разложения добавок, что значительно увеличивает их срок службы, система EcoTri IX обеспечивает долговременную работу растворов пассивирования, не содержащих Cr(VI), с помощью селективных ионообменников.

**Общие вопросы**

10 лет "International Plating Technologies GmbH". 10 Jahre International Plating Technologies GmbH". //Galvanotechnik. -2005. -96, No4. -876.

Описана сфера деятельности фирмы "IPT GmbH", которая специализируется в области нанесения гальванических Ni- и Cr-покрытий на детали автомобильных моторов и изделий для установок, работающих при высоком давлении. На фирме имеется высокопроизводительная установка для нанесения композиционных покрытий на основе Ni с частицами SiC, TiN и другими порошками.



**НПК «Регенератор»**

*предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод гальванических процессов покрытий, основанную на использовании установки локальной очистки стоков (УЛОС) с уникальным минерально-углеродным сорбентом (МУС)*

МУС – твердые сферические гранулы черного цвета, приготовленные по определенной технологии, не токсичные. Имеется токсикологический паспорт и сертификат. МУС легко регенерируется с восстановлением первоначальных свойств, работает до полного физического износа, обладает бифункциональными свойствами (катионита и анионита), сорбирует: хром, медь, никель, цинк, свинец, ртуть, олово, висмут, кадмий, циан, серебро, золото, радионуклиды. МУС работает только на деминерализованной или дистиллированной воде, экономичнее ионообменных смол.

Для процессов хромирования УЛОС работает без появления в стоках ионов хрома не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию МУС в течение 16 часов. Регенерация МУС проводится по такой же технологии, как регенерация ионообменных смол. После регенерации УЛОС вновь работает не менее года и так далее: работа—регенерация—работа свыше 17 лет. Для свинца, олова, висмута непрерывный цикл до регенерации сорбента составляет 8 месяцев; для циана — 6; для меди — 5; для кадмия — 3; для никеля — 2; для цинка — не менее 1 месяца.

УЛОС из трех фильтров емкостью 150 л, высотой около 1,8 м занимает площадь 0,3 м<sup>2</sup> и монтируется в непосредственной близости от гальванической линии.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод УЛОС в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с момента перечисления денежных средств на Р/сч НПК "Регенератор".

Стоимость системы УЛОС из трех фильтров — 17,3 тыс. у.е. с авторским и гарантийным надзором за работой системы в течение года.

Затраты на разработку и внедрение системы УЛОС НПК "Регенератор" окупаются за 1–2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков в городскую канализацию, а потребление воды питьевого качества на нужды процессов гальванопокрытий сокращается на 98%.

Аналогичные системы лучших мировых фирм стоят в 3 раза дороже, а межрегенерационный цикл составляет не более 0,5 месяца при гарантии срока работы всей системы не более 5 лет.

УЛОС НПК "Регенератор" внедрена на предприятиях: Москвы, Белгород-Днестровска, Одессы, Тихвина, Львова, Караганды, Аткарска, Туапсе, Истры, Новокузнецка, Орла, Босковице (Чехия).

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОТ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ**



Разработчик системы МОТ, к.т.н., с.н.с. Б.Н.Нечаев  
Тел. (095) 185-86-77, факс/тел. (095) 777-59-92, 706-44-28

200616 г. Екатеринбург ул. Б.Министровская 77, тел. (095) 2376433, 376281, Факс (095) 234655.