

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №1 за 2006 год

Электроосаждение металлов и сплавов	Восстановление изношенных деталей методом холодного железнения. <i>Лихачев В.А.</i>  Электроосаждение блестящих покрытий из безаммонийного слабокислого электролита цинкования. <i>Харламов В.И., Rogov A.H., Смирнов К.Н.</i>  Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен C60. <i>Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф.</i>
Экология	Устранение выноса ионов бериллия в сточные воды после химической обработки бериллиевых бронз. <i>Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Тураев Д.Ю.</i>
Оборудование	Вытяжная вентиляция цехов обработки поверхности и сокращение вредных газообразных выбросов в воздушную среду производственных помещений и в атмосферу. <i>Ребишунг Жан Клод, Симонов Е.Л.</i>
Производственный опыт	Очистка промстоков ЗАО «ЗЭТО», г.Великие Луки, с использованием сорбционной технологии.
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов
Хроника	Четвертое международное научно-практическое совещание на базе ООО «Гранит-М»

## **Восстановление изношенных деталей методом холодного железнения**

**Лихачев В.А.**

Описан опыт применения холодного железнения для восстановления изношенных деталей автомобилей и тракторной техники. Гальваническое железнение проводилось в холодном хлоридном электролите с использованием асимметричного тока. Представлены схема источника асимметричного тока, технология восстановления изношенных деталей, отмечены особенности проведения отдельных операций технологического процесса.

## **Restoration of Worned Parts by Means of Iron Plating from Cold Bath**

**Likhachev V.A.**

Practical experience of the use of cold-bath iron deposition for the repair of worned automobile and tractor parts is described. Asymmetric current with accelerating cycle in the start was used in order to obtain soft iron underlayer with good adhesion to the substrate. Plating solution had following composition (g/l):  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  350-370, KI 5-10,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2-4, HCl – to adjust pH to 1,2-1,3. Electric circuit of current source is shown in Fig.1; current diagram is shown in Fig.2 and the accelerating cycle – in Table 1. Flow-sheet is given in Table 2 and includes following operations: polishing – electrocleaning – rinsing – anodic activation – rinsing – iron plating – rinsing – neutralization – rinsing – drying – polishing. Some features of certain process stages are described.

Восстановление изношенных деталей может осуществляться методом гальванического наращивания слоев железа или хрома [1-4]. Однако процесс осаждения хрома вследствие низких значений электрохимического эквивалента (0,323 г/Ачас) и выхода по току (13-18 %) протекает с невысокой скоростью. Кроме того, из-за низкой рассеивающей способности электролита хромирования осадки хрома очень неравномерны по толщине. Поэтому хромирование целесообразно применять только при небольшой величине износа, обычно 0,05 – 0,2 мм [3-4]. Применение железнения, протекающего при достаточно высоких плотностях тока (20 – 30 А/дм<sup>2</sup>) и выходе по току (90-95 %) [1-2] обеспечивает восстановление деталей со степенью износа от 0,1 – 0,5 мм до 1 – 2 мм. При большей толщине покрытия качество его поверхности ухудшается из-за роста дендритов. Поэтому при необходимости нанесения толстых слоев применяют промежуточное шлифование.

Электролиты железнения значительно более безопасны в экологическом отношении, чем электролиты хромирования, и процесс легко встраива-

ется в общезаводскую, чаще всего реагентную, систему очистки сточных вод.

Электрохимическое осаждение железа обычно проводят из горячих (60–80°C) и холодных (15–30°C) кислых хлоридных электролитов. Предпочтение часто отдается холодному железнению в связи с меньшими энергетическими затратами и лучшими санитарными условиями на гальваническом участке. Однако осадки, получающиеся из холодного хлоридного электролита, имеют высокие внутренние напряжения и твердость, приближающуюся к твердости закаленных сталей. Поэтому электрохимическое железнение часто называют оставлением. Из-за внутренних напряжений ухудшается сцепление покрытия с основой, поэтому для получения осадков с хорошей адгезией необходимо первоначально получить подслоя мягкого железа. Такой слой получается при применении асимметричного тока и при введении в технологию железнения так называемого «разгонного цикла» с увеличивающейся асимметрией катодного и анодного полупериодов [3].

В литературе описан ряд схем источников асимметричного тока [1–4, 6].

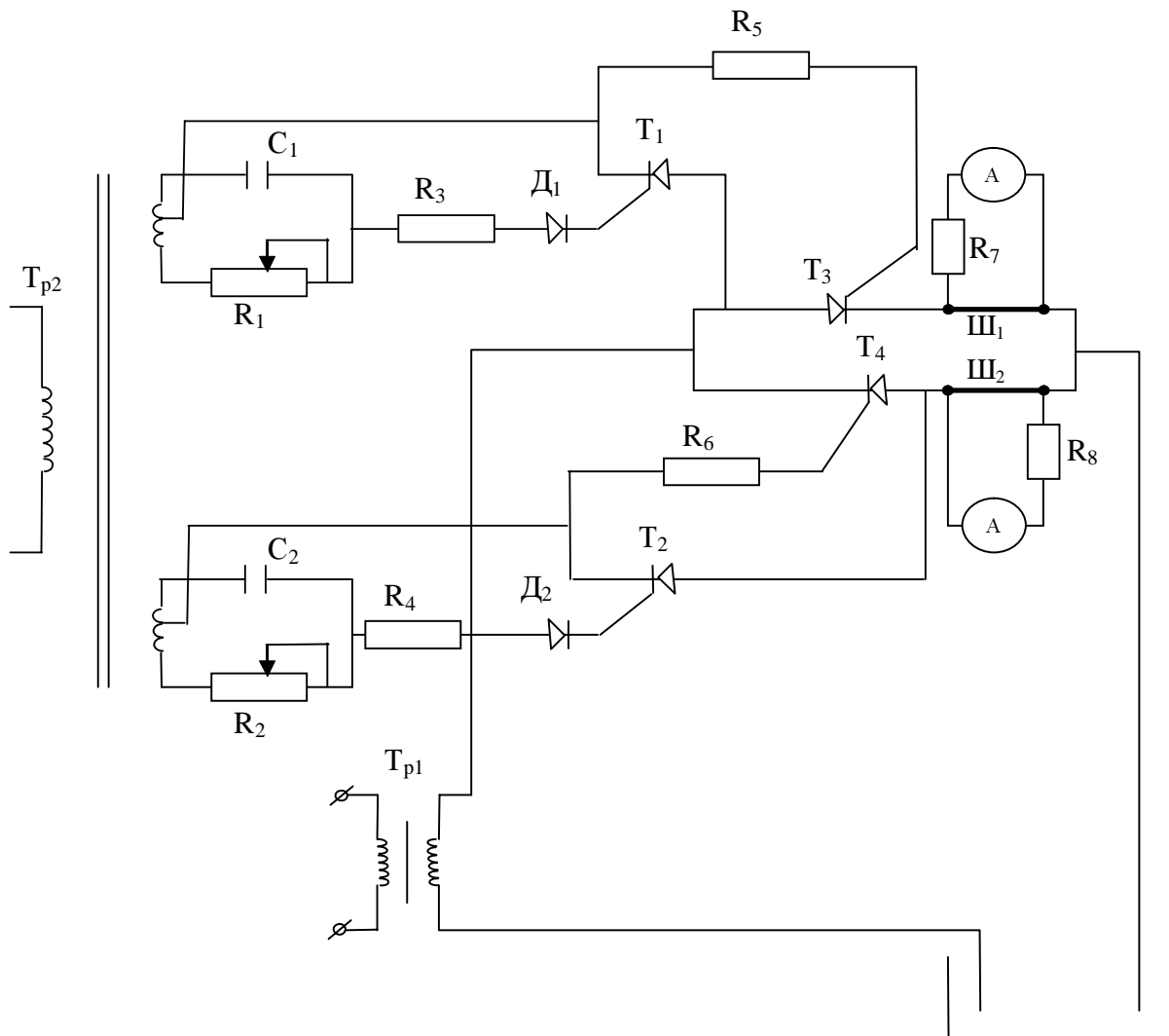


Рис.1. Тиристорная схема источника асимметричного тока.

Tr1 – силовой трансформатор; Tr2 – управляющий трансформатор; R<sub>1</sub> - R<sub>2</sub> – регулируемые сопротивления; R<sub>3</sub> - R<sub>8</sub> – постоянные сопротивления; T<sub>1</sub> - T<sub>4</sub> - тиристоры; Д<sub>1</sub> - Д<sub>2</sub> – диоды; С<sub>1</sub> - С<sub>2</sub> – конденсаторы; А<sub>1</sub> - А<sub>2</sub> - амперметры; Ш<sub>1</sub> - Ш<sub>2</sub> – шунты

Примененные нами источники асимметричного тока выполнялись на базе сварочного трансформатора ТД 500 или силового трансформатора гальванического выпрямителя с перемотанной вторичной обмоткой на 30 В. Одна из схем источника асимметричного тока на силу тока в 150-200А приведена на рис.1. Из временной диаграммы получаемого асимметричного тока (рис.2), видно, что тиристорная схема отсекает части катодного и анодного полупериодов, давая практически импульсный ток.

Разработано два режима разгонного цикла (табл.1).

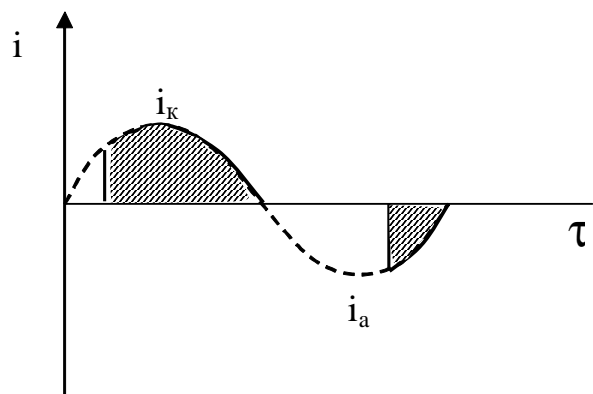


Рис.2. Временная диаграмма асимметричного тока

**Таблица 1. Режимы разгонного цикла при холодном железнении.  
Table 1. Types of accelerating cycle at cold iron plating.**

Ступени разгонного цикла Stages of accelerating cycle	$i_k, A/dm^2$ $i_c, A/dm^2$	$i_a, A/dm^2$ $i_a, A/dm^2$	Коэффициенты Асимметрии Asymmetry coefficients $i_k/i_a$ $i_c/i_a$	Время, мин Time, min
Мягкий режим				
1	4	3	1,3	2
2	6	3	2,0	2
3	8	2	4,0	2
4	12	2	6,0	2
5	16	2	8,0	2
6	20-30	2	10,0	До размера*
Жесткий режим				
1	20	15,4	1,3	2
2	20	13,5	1,5	2
3	20	10	2,0	2
4	20	5	4,0	2
5	20	3,5	6,0	2
6	30	3,3	9,0	2
7	30	3,0	10,0	До размера*

\*Осаждение железа в размер можно проводить на постоянном токе

Мягкий режим состоит в постепенном повышении катодной плотности тока и асимметрии тока. Это позволяет получать более прочное сцепление покрытия с основой, но несколько увеличивает суммарное время восстановления деталей. В жестком режиме разгонного цикла катодная плотность тока сразу задавалась на рабочем уровне и увеличивалась только асимметрия тока. Это позволяет сократить время обработки деталей практически без ухудшения качества покрытия.

Отработан технологический процесс восстановления изношенных деталей методом железнения в холодном хлоридном электролите (табл.2).

Поскольку необходимым этапом подготовки поверхности является предварительное шлифование, то для очистки поверхности после этой операции необходимо применение электрохимического обезжиривания для удаления жировых загрязнений и остатков абразивов. Для выбора режима активации поверхности перед нанесением покрытия были испытаны химический и электрохимический способы. Более предпочтительным оказался способ анодной активации. Время анодной обработки подбиралось для конкретных деталей так, чтобы после нее поверхность имела однородный светло-серый цвет без шлама и потемнений.

Свежеосажденное железо легко корродирует и даже после незначительной выдержки в ус-

ловиях атмосферной коррозии покрывается слоем ржавчины. Поэтому после железнения детали необходимо обрабатывать в пассивирующих составах. Наиболее просто это сделать в растворе обезжиривания.

Заключительная операция шлифования позволяет удалить все дефекты электрохимического железнения и получить необходимый размер детали.

Хлоридный электролит, приготовленный на основе соли  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  при рабочем pH 1,2-1,3 должен быть прозрачным и иметь светло-зеленый цвет. При длительных перерывах в работе электролит окисляется, в связи с этим приобретает коричневатый оттенок, и уже при pH менее 3 в нем выпадает осадок  $Fe(OH)_3$ . Дальнейшее получение качественных осадков в электролите возможно только после длительной электрохимической проработки раствора при плотности тока 5-10 А/дм<sup>2</sup> с использованием катода большой площади.

В процессе работы электролит постоянно подщелачивается, поэтому требуется регулярная корректировка его pH с помощью соляной кислоты. Корректировка электролита по концентрации соли  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  проводилась по плотности электролита. В рабочем диапазоне концентрации основной соли плотность раствора должна быть в пределах 1,11-1,14 г/см<sup>3</sup>.

Разработанная технология железнения была внедрена и использовалась для восстановления де-

**Таблица 2. Технология восстановления изношенных деталей**

**Table 2. Process of worn parts reduction**

Операция (Stage)	Назначение	Состав, г/л	Режимы
Отбор деталей с одинаковым износом Selection of parts with equal degree of wear	Для формирования единичных загрузок с одинаковым временем покрытия		
Шлифование Polishing	Восстановление геометрии поверхности, удаление дефектов, обновление поверхности. Съем металла не должен превышать 0,05-0,1мм		
Электрохимическое обезжиривание, Electrochemical alkaline cleaning	Удаление жиров, продуктов шлифования.	NaOH 5-10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30-40 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 12H <sub>2</sub> O 30-40 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 3 -5	$i_k$ 5-10 А/дм <sup>2</sup> t 50-60 °C τ 5-10 мин
Промывка Washing	Удаление продуктов обезжиривания и остатков электролита		t 50-60°C τ 30-60 с
Активация, (анодная обработка). Anodic activation	Удаление тонких слоев оксидов, выявление структуры металла	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -350-370 FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O 7-10	$i_a$ 45-55 А/дм <sup>2</sup> t 15 - 30 °C τ 10 - 30 с
Промывка Washing	Удаление остатков электролита		t 15 - 30°C τ 30-60 с
Железнение Iron plating	Наращивание нового слоя	FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 350-370 KJ 5-10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2-4 [3] HCl до pH 1,2-1,3	Осаждение проводится в два этапа: разгонный цикл, железнение в размер t 15-30°C
Промывка Washing	Удаление остатков электролита		t 15-30°C τ 30-60
Нейтрализация Neutralization	Нейтрализация остатков кислого электролита, пассивация поверхности свежесосажденного железа	NaOH 5-10 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30-40 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 12H <sub>2</sub> O 30-40 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 3 -5	t 50-60°C τ 1-5 мин
Промывка Washing	Удаление остатков электролита		t 50-60°C τ 30-60 с
Сушка Drying	Удаление влаги		t 80-90°C
Шлифование Polishing	Удаление дендритов контроль качества сцепления, получение необходимых размеров детали		

талей типа «вал» и «шатун» более десяти лет на двух ремонтных заводах Кировской области: Кировском ремонтно-экскаваторном заводе и Котельничском ремонтном заводе.

Необходимо отметить, что при восстановлении шатунов тракторных и автомобильных двигателей малое отверстие восстанавливалось втулкованием, большое - железнением на специально

разработанной подвеске с локальным сменным анодом, обеспечивающим равномерное осаждение железа только внутри восстанавливаемого отверстия.

**Литература**

1. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.Н.- Восстановление автомобильных деталей твердым железом. -М.: Транспорт, 1982. - 123 с.

2. Эпштейн А.А., Фрейдлин А.С. Восстанов-

ление деталей машин холодным гальваническим осталиванием. – Киев: Техника, 1981. – 82 с.

3. Пивавский Р.С. Гальванические покрытия в ремонтном производстве. – Киев: Техника, 1975. – 154 с.

4. Петров Ю.Н. Ремонт автотранспортных деталей гальваническими покрытиями. – М.: Транспорт, 1976. – 119 с.

5. Норкин А.Н., Мужев Г.В., Лихачев В.А., Паламарчук В.С. Восстановление деталей гидроагрегатов методом холодного осталивания. Передовой опыт в строительстве. Серия 2. Механизация стро-

ительства, эксплуатация и ремонт строительной техники. Выпуск 1.-Ярославль. 1982.-С.17.

6. Котенев Е.В. Лихачев В.А., Тиунов В.С. А.с. 1585395 СССР, МКИ с 25 Д 21/12/

**Вятский Государственный Университет,  
г. Киров, Россия**

**Vyatka State University, Kirov, Russia.**



## 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».

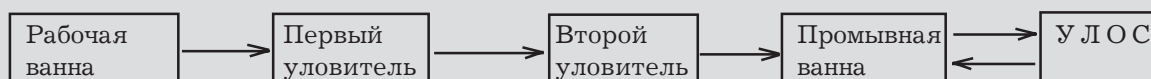
Стоимость системы УЛОС из трех фильтров — 17,3 тыс. у.е. с авторским и гарантийным надзором за работой системы в течение года.

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. (495) 185-86-77, факс/тел. (495) 777-59-92, 706-44-28

## **Электроосаждение блестящих покрытий из безаммонийного слабокислого электролита цинкования**

**Харламов В.И., Рогов А.Н., Смирнов К.Н.**

Исследовано влияние природы и концентрации ряда неорганических веществ, входящих в состав различных слабокислых электролитов цинкования на температурную устойчивость блескообразующих добавок. Показано, что ухудшение качества осаждаемых цинковых покрытий при повышении температуры слабокислых электролитов связано с разрушением блескообразующих композиций, представляющих собой водные эмульсии.

Замена в электролите цинкования хлористых солей аммония или калия на натриевую соль алкилсульфоновой кислоты приводит к повышению температурной устойчивости блескообразующих добавок до 55-60 °С.

## **Electrodeposition of Bright Zinc Coatings from Ammonia-free Weak-Acid Baths**

**Kharlamov V.I., Rogov A.N., Smirnov K.N.**

Effects of the nature and concentrations of inorganic components contained in various weak-acid zinc plating bath on the thermostability of brighteners were studied (Table 1). Deterioration in the quality of zinc coatings at elevated temperatures was shown to be caused by a destruction of aqueous emulsions which function as brightener systems. Turbidity was shown to appear already at 40-42 °C due to high total salts content in conventional baths – from 2,3-2,8 (KCl – based bath) to 3,5-4,0 moles/l (NH<sub>4</sub>Cl – based baths) (Fig.1,2). Substitution of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> by sodium acetate or sodium succinate increase buffer capacity of weak-

acid zinc plating solutions noticeably (Table 2, Fig. 3). Substitution of potassium or ammonium chloride in the zinc plating bath by sodium alkyl sulfonate leads to a considerable improvement in the thermostability of organic brighteners – up to 55-60 °C. In spite of lower conductivity this bath has deposition rate, maximum operating current density and throwing power at the same level as conventional baths (Figs.4-6). Higher temperature and vigorous agitation allow to obtain bright coatings at c.d. 20-25 A/dm<sup>2</sup> and deposition rate up to 5 mm/min (Fig.7, Table 3).

### **Введение**

Электрохимические процессы нанесения защитных цинковых покрытий составляют в настоящее время около 50-60% от общего объема гальванических производств как по площади обрабатываемой поверхности, так и по объему используемых электролитов. Электроосаждение цинка производится, как правило, из цианидных, щелочных цинкатных или слабокислых электролитов. Широкое применение слабокислых электролитов цинкования в промышленности России и других стран обусловлено возможностью получения вы-

сококачественных блестящих осадков с низкой степенью наводороживания стальных деталей, а также прочным сцеплением покрытий с деталями из чугуна и других литейных сплавов.

Применяемые до настоящего времени слабокислые электролиты цинкования имеют ряд недостатков. Повышение температуры до 30-35 °С приводит к ухудшению качества осаждаемых покрытий во всем диапазоне плотностей тока, снижает рассеивающую способность электролитов [1]. Некоторые исследователи связывают снижение качества покрытий, полученных из слабокислых

электролитов при повышенных температурах, с разрушением эмульсий блескообразующих добавок [2].

Высокая концентрация в электролитах ионов аммония значительно затрудняет очистку сточных вод гальванических производств, а высокая концентрация ионов хлора приводит к ускоренной коррозии основного и вспомогательного оборудования. Кроме того, большинство составов растворов содержит в качестве буферизирующей добавки токсичное вещество – борную кислоту.

Анализ технической литературы показывает, что многочисленные исследования по интенсификации, улучшению качества покрытий и экономии материалов были направлены, в основном, на разработку новых составов блескообразующих добавок. Вместе с тем, возможность улучшения технологических характеристик за счет подбора других основных компонентов слабоокислых электролитов практически не исследовалась.

Целью настоящей работы являлась разработка слабоокислого электролита цинкования, не содержащего ионов аммония, позволяющего получать покрытия с высокими декоративными свойствами в широком интервале температур. Анализ литературных данных, а также предварительные эксперименты показали, что одним из веществ, которые могли бы заменить в известных составах слабоокислых электролитов цинкования хлорид аммония или хлорид калия, является натриевая соль алкилсульфоновой кислоты (R-SO<sub>3</sub>Na).

Составы исследуемых электролитов приведены в табл.1.

Составы исследуемых электролитов приведены в табл.1.

#### **Методика экспериментов**

Поляризационные измерения проводились в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в электрохимической ячейке объемом 200 мл. В качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод. Перед снятием катодных поляризационных кривых на поверхность стального катода осаждалось цинковое покрытие толщиной 9-10 мкм. В работе значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.).

**Таблица 1. Составы электролитов и условия электролиза**  
**Table 1. Composition of the solutions and electrodeposition conditions**

Компонент, Component	Состав, г/л (моль/л) Composition, g/l (mol/l)		
	Электролит 1 Solution N1	Электролит 2 Solution N2	Электролит 3 Solution N3
ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	120 (0,42)	120 (0,42)	
ZnCl <sub>2</sub>			70 (0,51)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20 (0,14)		
R-SO <sub>3</sub> Na	20 (0,2)		
NaCl	5 (0,085)		
KCl			200 (2,7)
NH <sub>4</sub> Cl		200 (3,7)	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		20 (0,32)	
CH <sub>3</sub> COONa*3H <sub>2</sub> O	20 (0,25)		
Суммарная концентрация солей, моль/л Summarized concentration of solts, mol/l	1,1	4,4	3,21
ЦКН-3, мл/л CKN-3, ml/l	30	30	30



Перед нанесением покрытий поверхность стальных образцов (Ст 3) тщательно очищалась от механических загрязнений, жировых и оксидных пленок. Рассеивающую способность электролитов по току и металлу определяли согласно ГОСТ 9.309-86 в целевой ячейке Молера. Для измерения электропроводности растворов использовали мост переменного тока. Определение буферной емкости электролитов проводилось рН-метрическим титрованием 0,1 N водным раствором гидроксида натрия.

Изменение гидродинамического режима осаждения цинка осуществлялось с помощью лабораторной установки, которая обеспечивала горизонтальное возвратно-поступательное движение покрываемого образца в объеме электролита. Скорость качания образца  $15 \text{ мин}^{-1}$  соответствует средней скорости качания катодной штанги в промышленных гальванических ваннах подвесочного типа, а  $120 \text{ мин}^{-1}$  - протяжке проволоки или ленты со скоростью около 10 м/мин через гальваническое оборудование для скоростного нанесения цинкового покрытия.

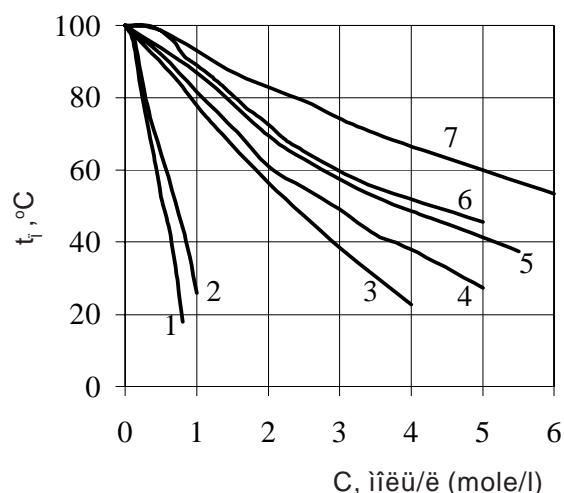
#### **Результаты исследований**

Практически все применяемые в промышленности блескообразующие добавки для слабокислых электролитов цинкования представляют собой эмульсии. Основными блескообразователями в составе таких композиций является нерастворимые в воде непредельные ароматические кетоны (например, бензальацетон), а для его эмульгирования используются различные неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), например полиоксиэтилированные спирты типа ОС-20 или синтанола ДС-10 [3-7].

Известно, что при нагревании водных эмульсий на основе НПАВ происходит постепенное выделение эмульгированной (водонерастворимой) фазы вплоть до полного разрушения эмульсии. Этот обратимый фазовый переход идентифицируется как температура или точка помутнения ( $t_n$ ) эмульсии [8]. Температурная устойчивость водных эмульсий зависит как от природы НПАВ, так и от природы и концентраций растворенных солей. Как правило, в присутствии неорганических солей температура помутнения эмульсий снижается. В результате разрушение эмульсии (блескообразующей добавки) начинается уже при небольшом повышении температуры электролитов и качество осаждаемых покрытий ухудшается.

Были проведены исследования температурной устойчивости эмульсии на основе добавки ЦКН-3 в присутствии ряда неорганических веществ, входящих в состав различных слабокислых электролитов цинкования. Установлено, что при концентрации каждого из веществ не более 0,2

моль/л температура помутнения раствора практически не изменяется (рис.1). Однако при дальнейшем повышении концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{ZnSO}_4$  до 0,8-1,0 моль/л точка помутнения резко снижается - разрушение эмульсии происходит при температурах 20-40 °С (рис.1, кр.1-2). Очевидно, что использование блескообразующей добавки в электролитах с высокой концентрацией этих солей нецелесообразно. В то же время точка помутнения около 40 °С достигается при очень высоких (более 3 моль/л) концентрациях  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{R-SO}_3\text{Na}$  или  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в растворе (рис.1, кр.3-7).



**Рис.1. Зависимость температуры помутнения ( $t_n$ ) эмульсии блескообразующей добавки ЦКН-3 (30 мл/л) от типа и концентрации различных солей**  
 1. -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2. -  $\text{ZnSO}_4$ ; 3. -  $\text{R-SO}_3\text{Na}$ ; 4. -  $\text{KCl}$ ; 5. -  $\text{NaCl}$ ;  
 6. -  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 7.-  $\text{NH}_4\text{Cl}$

**Fig.1. Effect of inorganic salts (nature and concentration) on the turbidity temperature ( $t_n$ ) for TCKN-3 additive emulsion (30 ml/l)**

Точка помутнения в слабокислых электролитах цинкования фактически является аддитивной величиной. Температура, при которой происходит разрушение эмульсии, определяется вкладом в эту величину каждого из компонентов, входящих в состав электролитов. При концентрациях сульфата или хлорида цинка 0,4-0,7 моль/л, применяемых в электролитах цинкования, температура помутнения составляет 70-75 °С. Введение в электролит 3,5-4,0 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или 2,3-2,8 моль/л  $\text{KCl}$  приводит к снижению температуры помутнения до 40-42 °С (рис.2а). Снизить концентрации солей в электролитах на основе хлорида аммония или калия для повышения тем-

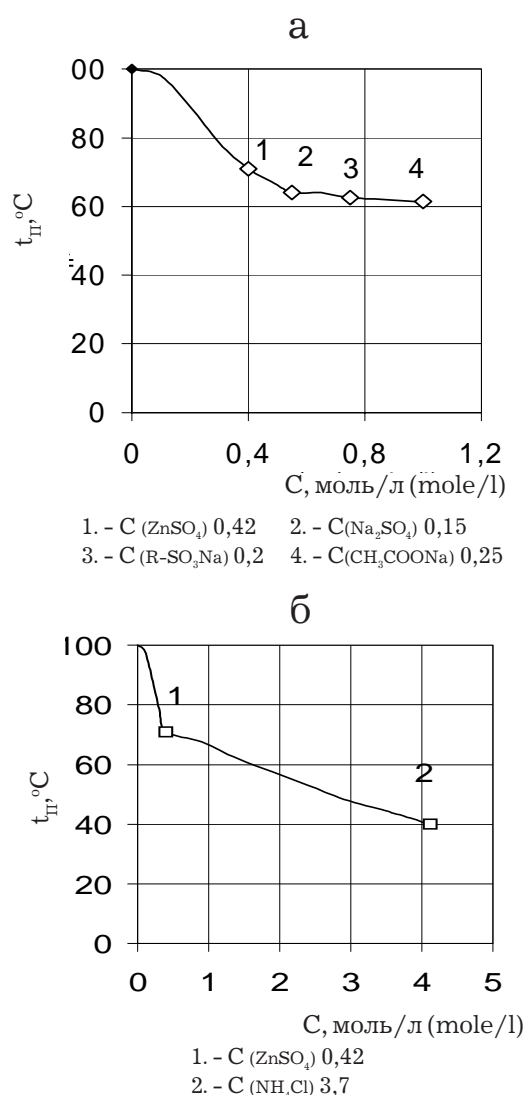
пературной устойчивости блескообразующих добавок практически невозможно, так как это приводит к снижению выхода по току и рассеивающей способности электролита по металлу.

Электролит, в состав которого входит  $ZnSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $R-SO_3Na$  и  $CH_3COONa$ , имеет суммарную концентрацию солей более чем в 3 раза меньше, чем в известных хлоридных электролитах цинкования. Благодаря этому точка помутнения электролита составляет 55–60 °С (рис.2б).

Электроосаждение цинка происходит совместно с реакцией выделения водорода, что приводит к постепенному повышению pH приэлектродного слоя, а, затем и объемного значения pH слабокислых электролитов. Для поддержания pH электролитов в интервале 4,5–5,5 рекомендуется применение различных буферизирующих добавок, среди которых наиболее распространенной является борная кислота. В то же время, более эффективными буферизирующими свойствами в слабокислых электролитах цинкования в указанном диапазоне pH обладают соли янтарной, молочной, яблочной, лимонной и уксусной кислот [9–13].

Согласно результатам pH-метрического титрования, электролиты, содержащие янтарную или уксусную кислоты, имеют значительно более высокую буферную емкость, чем электролиты с борной кислотой (табл.2).

Различие в буферизирующих свойствах проявляется и при эксплуатации электролитов (рис.3а,б). При сравнительно непродолжительном электролизе (5–6 А·час/л), pH электролита с борной кислотой возрастает с 4,5 до 5,9, а происходящее при этом помутнение раствора свидетельствует об образовании гидроксидных соединений цинка. Фактически этот электролит в условиях промышленной эксплуатации требует корректировки pH каждые 3–5 часов. В присутствии натриевых солей янтарной или уксусной кислот pH растворов не достигает pH гидроксиобразования цинка даже при пропуске через электролиты 20 А·ч/л (рис.3б).



**Рис.2. Зависимость температуры помутнения эмульсии ЦКН-3 от суммарной концентрации компонентов электролита: а. - электролит 1; б. - электролит 2**  
**Fig.2. Combined effect of bath components on the turbidity temperature for TCKN-3 emulsion: а. - solution 1; б. -solution 2**

**Таблица 2. Буферная емкость электролита 1 с различными добавками**

**Table 2. Buffer capacity of the solution N1 with different additives**

Кислота Acid	Концентрация, г/л Concentration, g/l	Интервалы pH Interval of pH			pH гидроксиобразования цинка pH zinc hydroxide formation
		3,5-4,5	4-5	4,5-5,5	
		Количество NaOH, г-экв/л Amount of NaOH, g-equiv/l			
Борная Boric	20	0,0011	0,0012	0,0014	5,77
Уксусная Acetic	20	0,116	0,1	0,056	5,87
Янтарная Succinic	20	0,1	0,0875	0,052	6,15

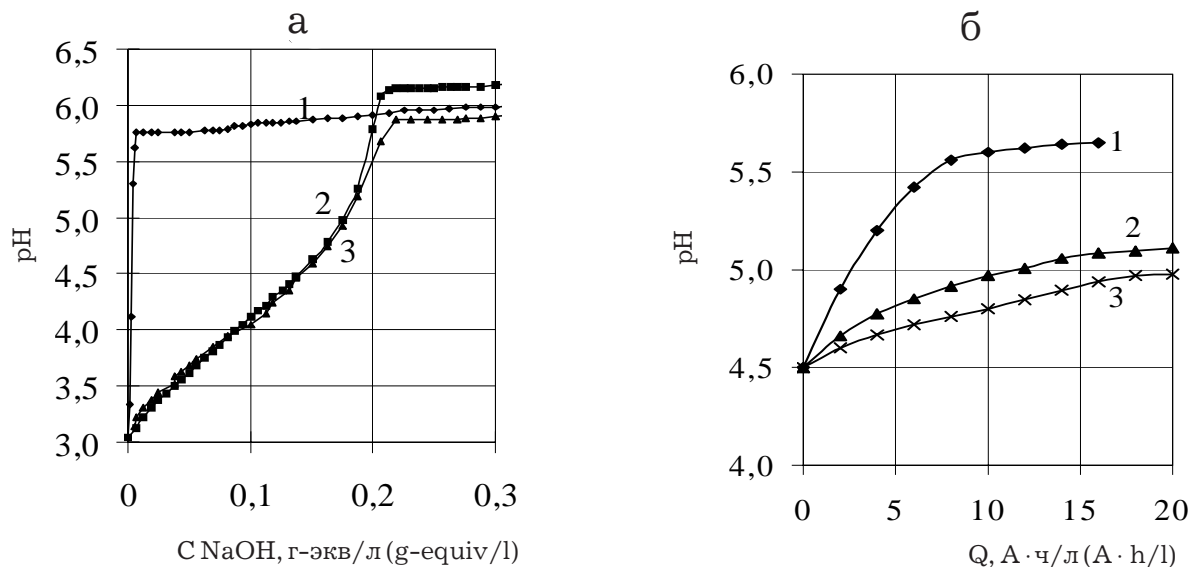


Рис.3. Изменение pH электролита 1 при pH-метрическом титровании (а) и в процессе электролиза (б): 1. -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20 г/л; 2. -  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  20 г/л; 3. -  $\text{CH}_3\text{COONa}$  20 г/л  
Fig.3. pH changes in the bath No1 during the titration (a) and in the course of electrolysis (б): 1. -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20g/l; 2. -  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  20 g/l; 3. -  $\text{CH}_3\text{COONa}$  20 g/l

Одним из главных параметров, определяющих технологические свойства электролита, является концентрация ионов цинка. Увеличение концентрации сульфата цинка в электролите от 40 до 80 г/л приводит к повышению  $\text{ВТ}_k$  от 90 до 97 %. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{ZnSO}_4$  практически не влияет на катодный выход по току. Кроме того, при концентрации  $\text{ZnSO}_4$  в электролите свыше 140 г/л резко снижается температурная устойчивость блескообразующей добавки (рис.1, кр.2).

Рассеивающая способность электролита по металлу зависит от концентрации алкилсульфоната и сульфата натрия. При концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{R-SO}_3\text{Na}$  по 20 г/л  $\text{PC}_M$  электролита достигает 25-35% (рис. 4б, кр.2), что соответствует аналогичному показателю аммонийно-хлоридных электролитов, применяемых в промышленности (рис. 4а, кр.4).

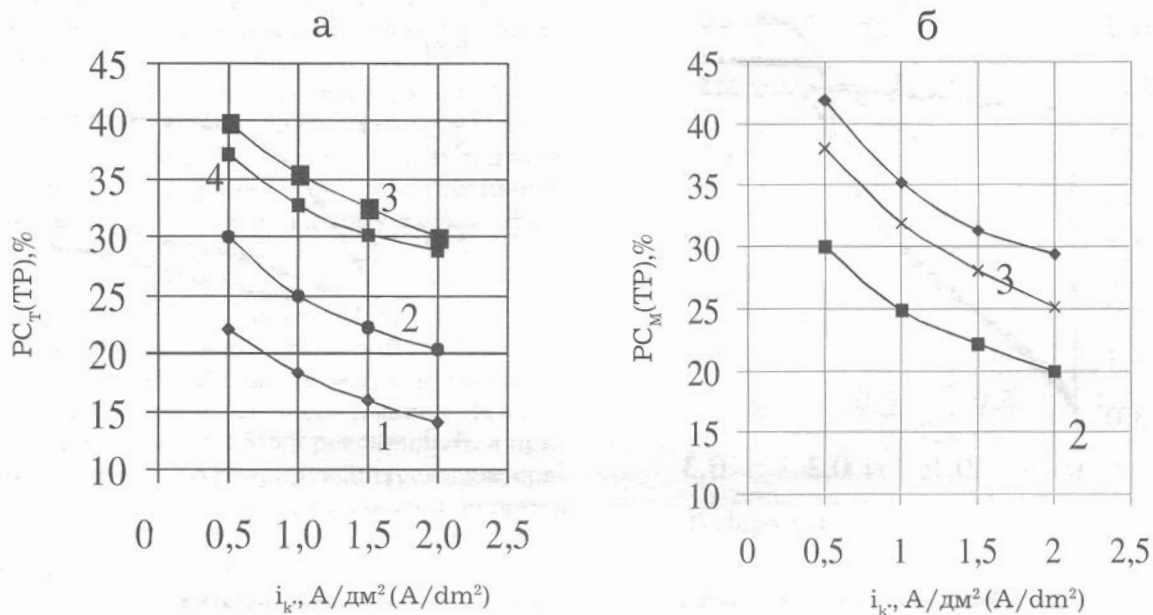
Известно, что рассеивающая способность электролита по току определяется величиной удельной электропроводности раствора и поляризуемостью ( $dE/di$ ), т.е. наклоном поляризационной кривой при электроосаждении металла. В свою очередь электропроводность раствора зависит как от концентрации, так и от природы входящих в него компонентов. Электропроводность аммонийно-хлоридных электролитов, применяемых в промышленности, составляет  $98-100 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  при суммарной концентрации солей 4-4,5 моль/л. Электропроводность электролитов на основе хлорида калия, с

концентрацией солей 3,2-3,6 моль/л, составляет  $40-45 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Исследуемый электролит, в состав которого входит алкилсульфонат натрия, имеет относительно невысокую общую концентрацию солей (1,1-1,3 моль/л). В связи с этим электропроводность раствора сравнительно мала и не превышает  $20-25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  (рис.5б).

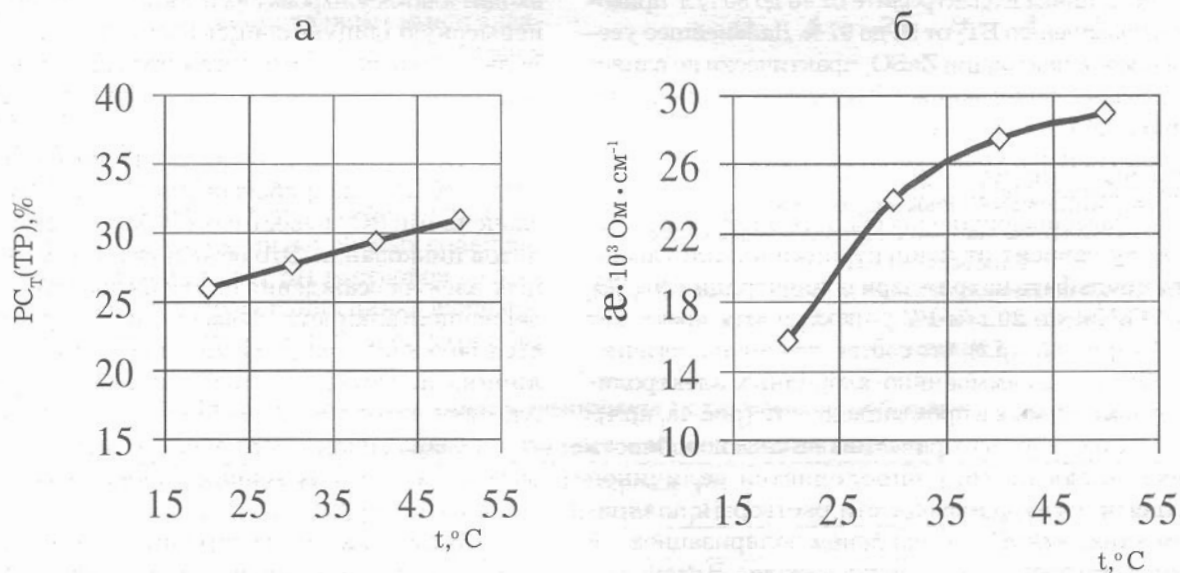
Несмотря на низкую удельную электропроводность,  $\text{PC}_T$  разрабатываемого электролита со значениями  $\text{PC}_T$  известных слабокислых электролитов цинкования. Это объясняется тем, что процесс электроосаждения цинка из электролита, содержащего алкилсульфонат натрия, характеризуется большой поляризуемостью (рис.6, кр.1). Величина поляризуемости в диапазоне рабочих плотностей тока 0,5-3,0 А/дм<sup>2</sup> при осаждении цинка из разрабатываемого электролита почти в два раза выше, чем у аммонийно-хлоридных электролитов (рис.6, кр.2).

В отличие от электролитов на основе хлорида аммония или хлорида калия,  $\text{PC}_M$  электролита, содержащего  $\text{R-SO}_3\text{Na}$ , не только не ухудшается при повышении температуры, но и несколько увеличивается (рис.5а). Повидимому, это связано со значительным увеличением электропроводности раствора (рис. 5б). Так, при увеличении температуры электролита до 50° С его удельная электропроводность возрастает в 2 раза, в то



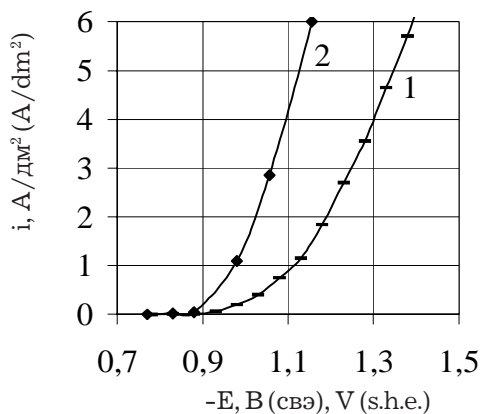
**Рис.4.** Зависимость рассеивающей способности по металлу электролитов от катодной плотности тока, концентраций R-SO<sub>3</sub>Na (а) и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б),  $t$  20°C: а: С (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 0; С (R-SO<sub>3</sub>Na): 1. - 10 г/л; 2. - 25 г/л; 3. - 85 г/л; 4. - Электролит 2; б: С (R-SO<sub>3</sub>Na) 20 г/л; С (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 1. - 0; 2. - 20 г/л; 3. - 40 г/л

**Fig.4.** Effects of c.d., concentrations of R-SO<sub>3</sub>Na (а) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(б) on the throwing power TP at 20°C: а: С (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 0; С (R-SO<sub>3</sub>Na): 1. - 10 g/l; 2. - 25 g/l; 3. - 85 g/l; 4. - Solution 2; б: С (R-SO<sub>3</sub>Na) 20g/l; С (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 1. - 0; 2. - 20 g/l; 3. - 40g/l



**Рис.5.** Зависимость рассеивающей способности по току (а) и электропроводности (б) электролита 1 от температуры а. -  $i_k$  1 А/дм<sup>2</sup>

**Fig.5.** Throwing power (TP) (а) and solution conductivity (б) as functions of temperature for the bath No 1 а. -  $i_k$  1 А/дм<sup>2</sup>



**Рис. 6. Парциальные потенциостатические кривые восстановления цинка:  $t$  20°C**  
1. - Электролит 1; 2. - Электролит 2

**Fig.6. Partial polarization curves for zinc deposition at 20°C. 1. — Bath No1; 2. — bath No2**

Как уже отмечалось, слабокислый электролит, содержащий алкилсульфонат натрия, обладает большей температурной устойчивостью блескообразующих добавок. Повышение температуры электролита до 45–50 °С не приводит к ухудшению блеска осаждающихся цинковых покрытий. При этом наблюдается даже расширение диапазона плотностей тока, в котором осаждаются качественные покрытия. Так, увеличение температуры электролита от 20 до 50 °С позволяет повысить плотность тока с 5 до 7 А/дм<sup>2</sup> без потери качества получаемых покрытий. В то же время, при нагревании аммонийно-хлоридного электролита происходит снижение допустимой плотности тока, а при температуре более 40 °С вообще невозможно получить блестящие покрытия.

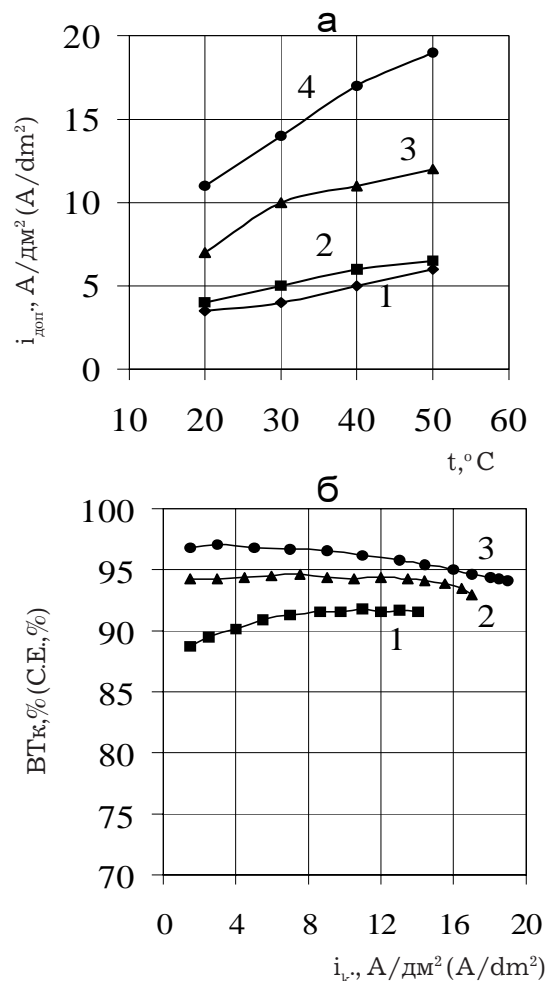
Перемешивание слабокислых электролитов цинкования способствует улучшению качества осаждаемых покрытий и увеличению допустимых плотностей тока. Изменение гидродинамического режима в электролите 1 позволяет повысить допустимую плотность тока до 11 А/дм<sup>2</sup>, в то время как допустимая плотность тока в аммонийно-хлоридном электролите увеличивается лишь до 7 А/дм<sup>2</sup>.

Расширение диапазона плотностей тока как при перемешивании, так и при повышении температуры позволили использовать эти два фактора для разработки электролита скоростного осаждения блестящих покрытий на движущуюся проволоку или ленту.

Эффективность совместного действия перемешивания и температуры наглядно показана на рис.7. Расчет скорости осаждения проводился с учетом максимальной величины допустимой плотности тока ( $i_{\text{доп}}$ ) при различных температурах и режимах перемеши-

вания. Полученные данные свидетельствуют о том, что при интенсивном перемешивании и температуре электролита 50 °С, скорость осаждения блестящих цинковых покрытий повышается до 5 мкм/мин. Такая высокая скорость осаждения обуславливается не только высокой допустимой плотностью тока но и высоким катодным выходом по току, величина которого составляет 90–95% (рис.7б).

В результате проведенных исследований разработаны составы слабокислых электролитов цинкования, не содержащих ионов аммония и с небольшой концентрацией ионов хлора, а также условия осаждения, которые приведены в табл.3.



**Рис.7. Влияние режима перемешивания (а) и температуры (б) электролита 1 на  $i_{\text{доп}}$  (а) и  $ВТ_k$  (б) а: 1. - без перемешивания; 2. - 15 мин<sup>-1</sup>; 3. - 60 мин<sup>-1</sup>; 4. - 120 мин<sup>-1</sup> б: 120 мин<sup>-1</sup>; 1. - 20 °С; 2. - 40 °С; 3. - 50 °С**

**Fig.7. Effects of agitation (a) and solution temperature (б) on a maximum operating c.d. (a) and on current efficiency (б) а: 1. - without agitation; 2. 15 min<sup>-1</sup>; 3. - 60 min<sup>-1</sup>; 4. - 120 min<sup>-1</sup> б: 120 min<sup>-1</sup>; 1.- 20°; 2. - 40°; 3. - 50°**

**Таблица 3. Составы разработанных электролитов и условия электролиза**  
**Table 3. Composition of the solutions developed and electrodeposition conditions**

Компонент Component	Концентрация, г/л Concentration, g/l	
	Подвески, барабаны Barrel, rack	Проволока, лента Wire, strip
ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	80-120	100-120
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15-20	10-20
R-SO <sub>3</sub> Na	20-30	20-30
NaCl	3-10	3-10
CH <sub>3</sub> COONa*3H <sub>2</sub> O	10-20	15-20
ЦКН-3 (мл/л), (ml/l)	20-40	10-20
t°C	18-30	40-45
i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> (A/dm <sup>2</sup> )	0,5-2	20-25
pH	4,5-5,5	4-4,5
Скорость движения проволоки (ленты), м/мин Movement rate, m/min		8-10

**Литература**

1. Grunwald Ernest, Varhelyi Csaba. Praktische Beobachtungen zur schwachsauren Glanzverzinkung in GTL-Trommelanlagen. – 1979. – №26.- P. 42.
2. Pohl J. Neuer Elektrolyt zum galvanish Verzinken. Oberflache+JOT. – 1986. – №2. – P. 17.
3. Пат. № 4070256 США. 24.01.1978
4. Пат. № 262781 ФРГ. 16.06.1978
5. Пат. № 346942 ФРГ. 27.05.1975
6. Пат. № 264010 ФРГ. 27.06.1974
7. А.С. СССР 737508. 07.06.1980
8. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. / Под ред. М.Ю. Плетенева. М., 2002. – 715 с.
9. А.С. НБР. № 18064. Мутафчиев Ц.Х., Колев А.С., Йорданов Н.С., Трендафилов Б.Д. Кисел електролит за блестящо поцинковане. 20.02.1979.
10. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами, 1979, Химия, М.-352 с.
11. Z.Serota, MetalFinishing, 1965 - 63 № 11.-P.77.
12. Мирошник З.А., Фаличева А.И. Защита металлов.-1983.-19.№1.-С.164.
13. Пат.№60-109516 Япония. Нагаясу Нобуёси, Тоёта Дзидося.22.05.85

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

## **Свойства композиционных покрытий никель – фуллерен C<sub>60</sub>**

**Целуйкин В.Н., Толстова И.В., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф.**

Предложен метод получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) никель – фуллерен C<sub>60</sub>. Изучены трибологические и коррозионные свойства данных КЭП по сравнению с чистыми никелевыми осадками. Показано, что наилучшими характеристиками обладает композиционное покрытие, полученное при 10 А/дм<sup>2</sup>.

## **Properties of Composite Nickel – Fullerene C<sub>60</sub> Coatings** **Tseluikin V.N., Tolstova I.V., Solov'yova N.D., Gun'kin I.F.**

Method for the deposition of composite electrochemical nickel-fullerene C<sub>60</sub> coatings has been proposed. Tribological and corrosion properties of these coatings were investigated. Unlike Ni coatings composite ones structure are rough with micro-protrusions nickel (Fig. 1). It is possible to assume that fullerene particles influence growth of the deposits. Mass-spectrometry analysis has shown presence of carbon and C–H bonds in composite coatings that is connected with the hydrogenation of fullerene. Friction coefficient of nickel – C<sub>60</sub> deposits decreases more than twice in comparison with nickel

coatings (Table 1). Thus, fullerene serves as dry lubricant. Dispersed particles of fullerene C<sub>60</sub> slightly increases potential of active anodic dissolution in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 2). At the same time composite coating is characterized by lower currents. Corrosion tests in 3% NaCl have shown that potential range corresponding to a passive state for composite coatings exceeds significantly that for nickel deposits (Table 2). Thus, addition of fullerene C<sub>60</sub> particles to nickel bath allows to obtain composite coatings. Best tribological and corrosion properties have a composite coating deposited at C.D. 10 A/dm<sup>2</sup>.

### **Введение**

Одним из перспективных направлений гальванотехники является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Принцип получения КЭП основан на том, что совместно с металлами из электролитов осаждаются дисперсные частицы различного размера и видов [1–3]. Подобный подход позволяет целенаправленно модифицировать металлические поверхности и улучшать их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную стойкость и др.). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в машиностроении, приборостроении, при изготовлении медицинских инструментов и химической аппаратуры.

В настоящее время особое внимание уделяется поиску новых дисперсных материалов для композиционных покрытий. Интерес в этом отношении представляют фуллерены, обладающие антифрикционными свойствами [4].

Цель настоящей работы состояла в получении КЭП никель – фуллерен C<sub>60</sub> и изучении их трибологических характеристик и коррозионного поведения.

### **Методика эксперимента**

Композиционные покрытия осаждают преимущественно из электролитов-суспензий, поэтому был разработан способ получения водной дисперсии фуллерена C<sub>60</sub> без примесей органических растворителей. Тoluольный раствор фуллерена (1 мг/мл) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке медленно прикапывали к смеси вода-ацетон (1:3), содержащей стабилизатор – додецилсульфат натрия. Затем при атмосферном давлении и интенсивном перемешивании из раствора отгоняли растворители. В процессе перегонки сначала отделяется ацетон. Toluол и вода образуют азеотропную смесь и отгоняются второй фракцией, не разделяясь. Постепенно в процессе отгонки азеотропа фуллерен диспергируется в воде. Были получены коллоидные дисперсии с содержанием C<sub>60</sub> до 0,50 г/л. Средний размер частиц, рассчитанный по методу спектра мутности [5], составляет 24 нм.

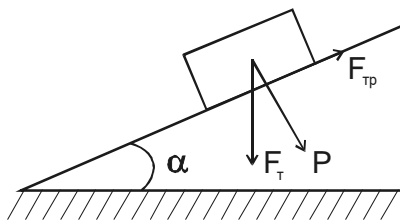
Суспензию C<sub>60</sub> приливали к электролиту никелирования, чтобы получить раствор с концентрацией компонентов, г/л: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 220; NiCl<sub>2</sub>

6H<sub>2</sub>O 40; CH<sub>3</sub>COOK 30; C<sub>60</sub> 0,05, рН 5,0, (электролит “Ирина”). Электроосаждение КЭП никель – фуллерен C<sub>60</sub> проводили из этого электролита на образцы из стали 45 при температуре 25 °С при постоянном перемешивании электролита. Плотность тока 6 –10 А/дм<sup>2</sup>. Катод располагали под углом 45° к аноду.

Никелевые покрытия осаждали при тех же условиях из электролита состава, г/л: NiSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O 220; NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O 40; CH<sub>3</sub>COOK 30; ацетанилид 1,5; бензолсульфамид 0,5. Режим предварительной подготовки поверхности электродов описан ранее [6]. Толщина покрытий составляла 40 мкм.

Анализ осадков КЭП никель – фуллерен C<sub>60</sub> осуществляли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [7] на магнитном масс-спектрометре МИ-1305, оснащенный универсальной приставкой для исследования твердых тел. Покрытия, предназначенные для анализа, осаждали на медную основу.

Коэффициент трения скольжения  $f$  никелевых покрытий и КЭП никель-фуллерен C<sub>60</sub> определяли по следующей схеме:



$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} = \text{tg} \alpha$$

где  $F_{\text{тр}}$  – сила трения скольжения;  $F_T$  – сила тяжести;  $P$  – сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность. В качестве контртела использовали стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

Для качественной оценки коррозионного поведения изучаемых покрытий снимали анодные потенциодинамические кривые в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Качественное определение коррозионной стойкости покрытий проводилось по экспресс методике путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала  $V_p$  10 мВ/сек и скорости движения ленты  $V_n$  1800 мм/ч. Кривые снимали до резкого подъема тока. О коррозионной стойкости судили по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

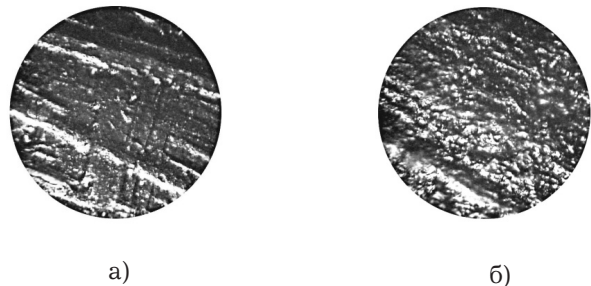
Потенциодинамические измерения проводили на потенциостате П-5848 в комплекте с автоматическим потенциометром КСП-4. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Композиционные покрытия на основе никеля получили широкое распространение благодаря высокой твердости и износостойкости электролитического никеля, а также его способности легко соосаждаться с большинством дисперсных частиц различной природы. Возможность использования дисперсных частиц для получения КЭП определяется их размером, формой и способностью приобретать положительный заряд [1,2]. Чем меньше размер частиц и чем больше искажена их кристаллическая решетка, тем легче они захватываются металлом. Приобретая положительный заряд, частицы дисперсной фазы быстрее продвигаются к катоду и встраиваются в покрытие. При этом они оказывают существенное влияние на структуру осадка.

При переходе от чисто никелевого покрытия к КЭП никель – C<sub>60</sub> меняется микрорельеф поверхности осадков (рис.1). В отличие от никеля (рис.1а), структура композиционного покрытия шероховатая с микровыступами, которые вероятно образуются при заравнивании дисперсных частиц металлом (рис.1б). Можно предположить, что встраивание дисперсных частиц фуллерена в покрытие должно приводить к деформированию и сжатию кристаллитов. Тем не менее, с ростом толщины осадка визуально не заметно его разрыхления. Не ухудшается и адгезия композиционных покрытий к подложке.

Анализ КЭП никель – фуллерен C<sub>60</sub> методом ВИМС показал наличие в них углерода и связей С–Н. Это связано с тем, что частицы фуллерена гидрируются перед включением в покрытие. Возможность электрохимического гидрирования фуллерена C<sub>60</sub> при катодном восстановлении в водных растворах была доказана авторами [8].



**Рис. 1. Микроструктура поверхности никеля (а) и КЭП никель – фуллерен C<sub>60</sub> (б). Плотность тока  $i_k$  10 А/дм<sup>2</sup>. Толщина покрытий 40 мкм. Увеличение x500**  
**Fig.1. Microstructure of surface: а. – Ni, б. – Ni-fulleren C<sub>60</sub>;  $i_k$  10 А/dm<sup>2</sup>; coating thickness 40  $\mu$ m. Magnification x500**



Таблица 1. Коэффициенты трения скольжения (f) покрытий.

Table 1. Friction coefficients (f) of nickel coatings

Материал покрытия Coating	f при плотности тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> f at C.D. (A/dm <sup>2</sup> )				
	6	7	8	9	10
Ni	0,48	0,44	0,43	0,40	0,34
КЭП Ni – C <sub>60</sub>	0,20	0,19	0,17	0,15	0,10

Изменение структуры осадка должно сказываться на его свойствах и приводить к изменению механических и физико-химических характеристик покрытия. Одной из наиболее важных характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения  $f$ . Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В обычных условиях при сухом трении на воздухе  $f$ , как правило, меняется от 0,1 до 1. В случае КЭП Ni – C<sub>60</sub> коэффициент трения уменьшается более чем вдвое по сравнению с чистым никелем (табл. 1). Это связано с тем, что фуллерены, которые при электроосаждении включаются в покрытие, выполняют функцию сухой смазки. Эксперимент проводился в условиях сухого трения. В работе [9] показано, что добавление небольшого количества фуллерена C<sub>60</sub> (до 5 мас%) в индустриальное масло приводит к уменьшению коэффициента трения в 3 – 4 раза. Фуллерен, будучи химически активным, вступает во взаимодействие с молекулами смазки, и образует полимеры трения, связанные с поверхностью металла [10]. При этом на поверхности формируется тонкий пластичный слой (трибополимерная пленка) с низким сопротивлением сдвигу, что облегчает разрыв адгезионных соединений (эффект Ребиндера). Наличие фуллерена непосредственно в гальваническом покрытии должно облегчить процесс образования трибополимерной пленки при добавлении смазки, улучшить ее сцепляемость с поверхностью и еще более снизить коэффициент трения.

Из физико-химических свойств гальванопокрытий существенный практический интерес представляет коррозионная стойкость. На рис. 2 представлены анодные потенциодинамические кривые (ПДК) никеля и КЭП никель-фуллерен C<sub>60</sub> (толщина покрытий 40 мкм), полученные в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Включение дисперсных частиц фуллерена в осадок приводит к незначительному повышению потенциала активного анодного растворения изученных покрытий. Вместе с тем для КЭП характерны меньшие токи. Потенциалы начала пассивации ни-

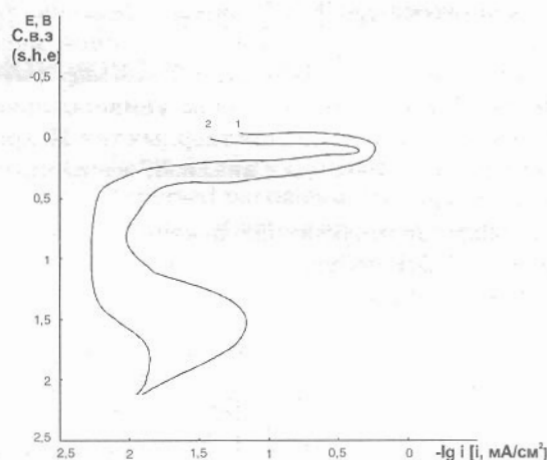


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель – фуллерен C<sub>60</sub> (2) в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $v_p$  8 мВ/с). Покрытия получены при  $i_k$  10 А/дм<sup>2</sup>  
Fig.2. Potentiodynamic polarization curves obtained in 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at  $v_p$  8 mV/s 1. – Ni; 2. – Ni-fulleren C<sub>60</sub>. Coatings obtained at 10 A/dm<sup>2</sup>

келевого покрытия и КЭП никель – C<sub>60</sub> близки. Однако, на анодной ПДК, полученной при электроосаждении КЭП «никель – C<sub>60</sub>» существенно увеличивается пассивная область. В дальней анодной области потенциалов дисперсные частицы фуллерена в покрытии оказывают наиболее значительное влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий существенно различаются).

Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния  $E_{п}$  в случае КЭП также значительно превышает значения данной величины для блестящих никелевых покрытий (табл. 2).

Таким образом, при введении дисперсных частиц фуллерена C<sub>60</sub> в электролит никелирования формируются композиционные покрытия. Фуллерен C<sub>60</sub> оказывает определяющее влияние на структуру и свойства изученных КЭП. Наилучшими трибологическими характеристиками и кор-

**Таблица 2. Ширина области потенциалов пассивного состояния покрытий  $E_p$  (В) .**

**Table 2. Width of passive state potentials interval  $E_p$  (V) of nickel coatings**

Материал покрытия Coating	$E_p$ при плотности тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> $E_p$ at C.D. (A/dm <sup>2</sup> )				
	6	7	8	9	10
Ni	0,62	0,60	0,64	0,58	0,66
КЭП Ni – C <sub>60</sub>	0,94	0,96	0,92	0,98	1,00

розионной стойкостью обладает композиционное покрытие, осажденное при 10 А/дм<sup>2</sup>.

### Литература

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия. 1983. – 240 с.
2. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. – 200 с.
3. Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А. Российский химический журнал. – 1999. – 63, № 3–4. – С. 63.
4. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Успехи химии. – 1999. – 68, № 11. – С. 979
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. – 432 с.
6. Попова С.С., Целуйкина Г.В., Соловьева Н.Д., Целуйкин В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – 9, № 1. – С. 34
7. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый ана-

лиз. Киев: Наукова Думка. 1992. – 342 с.

8. Nozu R., Matsumoto O. Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – 143. – P. 1919

9. Шепелевский А.А., Шибаев Л.А., Гинзбург Б.М., Булатов В.П. Журнал прикладной химии. – 1998. – 72, № 7. – С. 1198

10. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Киреенко О.Ф., Шепелевский А.А., Меленевская Е.Ю., Уголков В.Л. Высокомолекулярные соединения. – 2005. – 47, № 2. – С. 296

**Саратовский государственный технический университет,**

**Энгельский технологический институт,**  
**Россия**

**Saratov State Technical University, Institute of Technology, Engels, Russia**



**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)(495) 978-95-15

## **Устранение выноса ионов бериллия в сточные воды после химической обработки бериллиевых бронз**

**Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Тураев Д.Ю.**

Изучен процесс извлечения ионов бериллия из хроматно-сульфатного и хлоридного растворов с помощью мембранного электролиза. Показано, что скорость извлечения ионов бериллия при постоянной силе тока зависит от состава раствора и изменяется пропорционально концентрации в них ионов бериллия. С целью снижения удельного расхода электроэнергии предлагается проводить процесс не в одну, а в две - три стадии.

## **The Removal of Beryllium Ions from Process Solutions Used for the Treatment of Beryllium Bronze**

**Kruglikov S.S. , Kolotovkina N.S., Turaev D. Y.**

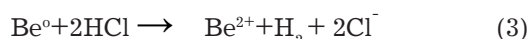
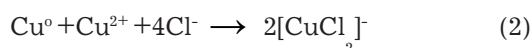
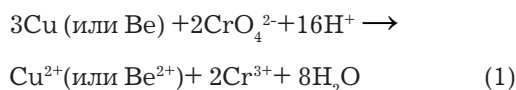
Removal of beryllium ions from process solutions by means of membrane electrolysis was used for the removal of beryllium ions from chromate-sulfate and chloride solutions used in the treatment of beryllium bronze (Table 1 & 2). Two-compartment cell with cationic membrane was used for the removal of beryllium from chromate-sulfate solution (Fig. 1) and three-compartment cell with two cationic membranes for chloride-based solution (Fig. 2). Beryllium ions migrate from solutions through the cationic membrane and are accumulated in the cathode compartment containing sulfuric acid solution. The data obtained allow to determine the parameters of the process, if the required rate of beryllium removal is known (Figs. 5 & 6)

Second cationic membrane in a three-compartment cell prevents an access of chloride ions

to the anode and eliminates formation of chlorine gas at the anode. More complicated cells (Figs 3&4) can also be used in order to maintain constant acidity of process solutions in the course of their operation and simultaneous continuous electrochemical regeneration. Additional of anionic membrane allow to keep the balance of hydrogen ions taking part in both chemical and electrochemical reactions as well as in the ionic transport through the membranes. Results obtained (Tables 2,3, Fig. 5) show that the rate of beryllium removal from a given solution at constant value of electric current is proportional to the concentration of beryllium ions. Therefore, two- or three-stage process seems to be more economical than a single-stage one. Specific energy consumption can be reduced in this way by 50-300 times for the removal efficiency of 99.9%.

### **Введение**

При обработке бериллиевых бронз (Cu + 2% Be) в травящих, пассивирующих, осветляющих или активирующих растворах наряду с ионами меди накапливается также и бериллий. Ионы металлов попадают в растворы в соответствии с реакциями 1-3:



Как видно из реакции 1, в процессе эксплуатации хромат-содержащих растворов (в данной работе это растворы осветления) происходит также накопление ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Это приводит не только к расходу основного компонента раствора ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), но и к уменьшению кислотности, что негативно сказывается на качестве обработки поверхности металла.

Реакции (2) и (3) описывают взаимодействие

бериллиевых бронз с кислыми хлоридными растворами (представленными в данной работе растворами травления). Негативным последствием накопления в них ионов металлов является также уменьшение кислотности раствора, ведущее к ухудшению его эксплуатационных характеристик.

При промывке деталей и при залповых сбросах отработанных технологических растворов указанные катионы металлов попадают в сточные воды. Регенерация этих растворов с помощью электролиза позволит значительно уменьшить поступление ионов тяжелых металлов на очистные сооружения.

Для предотвращения выноса ионов бериллия в ванны проточной промывки и из них в сточные воды нужно, с одной стороны, не допускать накопления этих ионов в технологических растворах, регенерируя их, а с другой – ввести дополнительную операцию промывки перед проточной промывкой в ванне с непроточной водой (ванна улавливания), откуда непрерывно удалять ионы бериллия, заносимые из ванн химической или электрохимической обработки.

В данной работе изучен процесс удаления ионов бериллия с помощью электролиза из двух технологических растворов и из растворов, моделирующих промывную воду в соответствующих ваннах улавливания (технологического раствора с пониженным на 1-3 порядка содержанием удаляемых продуктов реакций – ионов бериллия, меди и др.)

Поскольку ионы бериллия не восстанавливаются на катоде с образованием металлического осадка, то для их удаления был использован процесс миграционного переноса катионов бериллия из технологического раствора или из промывной воды в ванне улавливания через катионитовую мембрану во вспомогательный раствор – католит. Вместе с ионами бериллия в католит через мембрану переходят все другие катионы, содержащиеся в технологическом растворе или в промывной воде, в том числе, ионы меди и водорода. При этом ионы меди и водорода будут разряжаться на катоде, образуя металлическую медь и газообразный водород, а ионы бериллия и других щелочных и щелочно-земельных металлов будут накапливаться в католите в виде соответствующих солей.

Составы хроматного раствора осветления и хлоридного раствора травления приведены в Таблице 1. Оба раствора являются представителями двух основных групп технологических растворов, используемых в промышленности для химической обработки бериллиевых бронз: растворов на основе соединений шестивалентного хрома и кислых растворов, не содержащих хроматов, в которых могут присутствовать ионы хлорида, нитрата и другие.

Таблица 1.

Номинальный состав растворов обработки бериллиевой бронзы

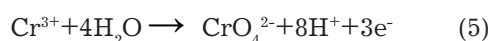
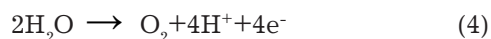
Table 1.

Conventional solutions for chemical treatment of beryllium bronze

Компонент, Components	Раствор г/л	
	The solution g/l	
	Осветления Bright-dip	Травления pickling
CrO <sub>3</sub>	60-100	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5-30	—
HCl	—	100-400
Уротропин	—	40-50

Принципиальное отличие процессов мембранного электролиза для этих двух групп состоит в том, что для первой группы используют двухкамерный (рис.1), а для второй – трехкамерный электролизер (рис. 2). В обоих случаях католит – вспомогательный раствор серной кислоты, в который в процессе электролиза переходят через катионитовую мембрану все катионы, имеющиеся в обрабатываемом растворе.

При электролизе отработанного хроматно-сульфатного раствора осветления (рис. 1) анодные реакции представляют собой разряд молекул воды и окисление ионов трехвалентного хрома до шестивалентного. Среди продуктов обеих реакций имеются ионы водорода:



Следовательно, при электролизе происходит не только снижение концентрации ионов бериллия в растворе осветления за счет их миграции в католит, но и увеличение кислотности электролита. Однако образовавшиеся H<sup>+</sup> ионы будут мигрировать в катодное пространство наряду с ионами бериллия. Такая конкуренция приведет, во-первых, к замедлению процесса удаления бериллия из технологического раствора, а, во-вторых, к ускорению выноса H<sup>+</sup> ионов в католит, и, как следствие, к снижению кислотности раствора.

Поэтому снижение или повышение кислотности раствора осветления в процессе электролиза будет зависеть от соотношения скорости образования ионов водорода за счет анодных реакций (4) и (5) и скорости их миграции через мембрану в католит. Поскольку поступающие в католит ионы H<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup> разряжаются с образованием, соответ-

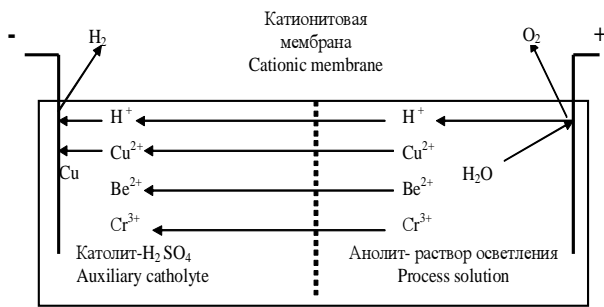


Рис. 1 Двухкамерный электролизер с катионитовой мембраной для удаления ионов бериллия из раствора осветления

Fig. 1. Removal of beryllium from the chromate-based solution by means of two-compartment cell with cationic membrane

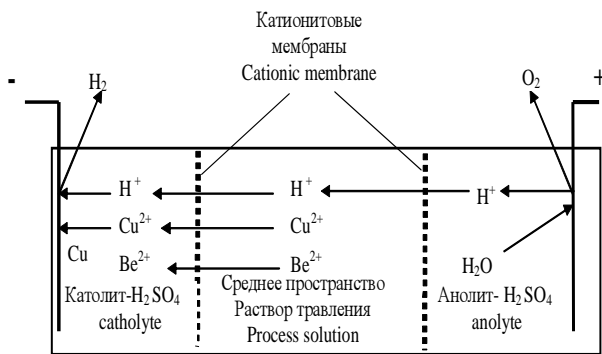


Рис. 2 Трёхкамерный электролизер с двумя катионитовыми мембранами для извлечения ионов бериллия из раствора травления бериллиевых бронз

Fig. 2. Removal of beryllium from the chloride-based solution by means of three-compartment cell with two cationic membranes

ственно, газообразного водорода и металлической меди, состав католита изменяется незначительно.

Следует заметить, что ионы водорода обладают значительно большей подвижностью, чем катионы металлов, то есть способны двигаться под воздействием тока гораздо быстрее, чем любые другие ионы. В целом же скорость удаления любого иона из электролита зависит от его концентрации. Как правило для характеристики скорости переноса ионов используется понятие число переноса<sup>1</sup>. Теоретически оно рассчитывается по формуле 1:

<sup>1</sup> Числом переноса называется отношение количества электричества, переносимого данным видом ионов, к общему количеству электричества, иными словами, число переноса какого-либо вида ионов – это доля количества электричества, переносимого данным видом ионов.

$$t_i = \frac{|z_i| u_i c_i}{\sum |z_i| u_i c_i} \quad (1)$$

Здесь  $t_i$  – число переноса данного вида ионов;  $z_i$  – их зарядовое число;  $u_i$  – относительная подвижность ионов данного вида (i) для конкретной мембраны;  $c_i$  – молярная концентрация ионов в растворе, из которого они мигрируют через мембрану.

Растворы травления и осветления бериллиевых бронз являются кислыми растворами, то есть содержат высокие концентрации ионов  $H^+$ , которые, как было указано выше, обладают очень высокой подвижностью, значительно превышающей подвижность ионов металлов, концентрация которых к тому же очень мала. Поэтому знаменатель дроби, входящей в формулу числа переноса, можно принять равным произведению концентрации ионов водорода на их подвижность:

$$\sum |z_i| \cdot u_i \cdot c_i = u_{H^+} \cdot c_{H^+}$$

Рассмотрим числитель формулы 1:  $z_i$  – постоянная величина для каждого вида ионов,  $u_i$  изменяется незначительно и также может считаться постоянной. Таким образом число переноса  $t_i$  зависит в основном от концентрации данного иона в электролите  $c_i$ , причем имеет место прямая зависимость  $t_i$  от  $c_i$ .

Такую зависимость чисел переноса ионов металла от их концентрации удобно использовать для оценки эффективности процесса мембранного электролиза и влияния на неё основных параметров (состава электролита и количества электричества, проходящего через единицу объёма), а также для расчета оборудования при заданных характеристиках (удельный расход электроэнергии и производительность оборудования при заданной степени извлечения бериллия).

При электролизе *отработанных растворов травления* (вторая группа) не требуется непосредственный контакт раствора с анодом ввиду отсутствия в его составе компонентов, подобных ионам трехвалентного хрома. Более того, во многих случаях этот контакт нежелателен, например, при наличии в составе раствора хлорид-ионов, разряд которых сопровождается выделением газообразного хлора. Поэтому удаление ионов бериллия из хлоридного раствора проводили в трехкамерном электролизере с двумя катионитовыми мембранами (рис.2).

В остальном сущность процессов протекающих в хлоридсодержащих растворах (представлен-

ных раствором травления) такая же как и для хромосодержащих, и выкладки, сделанные для последних, справедливы и для этой группы растворов.

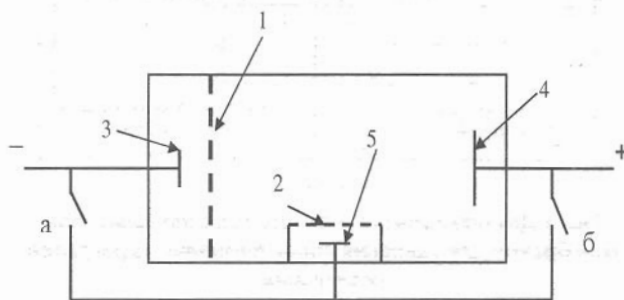
Как указывалось выше, скорость переноса ионов водорода через мембрану и, соответственно, скорость их удаления из технологических растворов изменяется приблизительно пропорционально концентрации. Поэтому при уменьшении кислотности раствора (увеличение расхода ионов водорода) число переноса ионов водорода будет уменьшаться, а при её повышении – возрастать, то есть система «обрабатываемый технологический раствор – католит» будет проявлять некоторую способность к саморегулированию. Если же в каких-то конкретных условиях эта способность оказывается недостаточной и pH технологического раствора выходит за пределы допустимого интервала, то скорректировать установившееся значение pH можно, подключив дополнительный электрод.

Схема подключения дополнительного электрода для корректировки pH хроматсодержащих растворов приведена на рисунке 3. Электрод 5 помещен в специальную камеру, отделенную от технологического раствора анионитовой мембраной 2, и может подключаться как к катоду (ключ а), так и к аноду (ключ б).

Механизм функционирования дополнительного электрода прост: когда дополнительный электрод работает как катод, то уменьшается скорость миграции ионов водорода через мембрану 1 за счет переноса части тока анионами через мембрану 2, и pH в регенерируемом растворе снижается; когда же он подключен к анодной линии, то кислота, образующаяся в ходе анодных реакций на этом электроде, не переходит в регенерируемый раствор, а накапливается в камере с дополнительным электродом, в результате чего pH в регенерируемом растворе повышается.

Использование ячейки, схема которой приведена на рис.4, приводит к тому, что система «отработанный раствор травления – католит» проявляет способность к саморегулированию кислотности: рост pH замедлит уход ионов водорода в католит, препятствуя этому росту, а снижение pH ускоряет этот уход. Дополнительное повышение кислотности хлоридсодержащего раствора травления, помещенного в камеру II, возможно с помощью дополнительного анода, отделенного анионитовой мембраной, за счет снижения скорости ухода ионов водорода в католит I (рис. 4) при включенном контакте "а". Для достижения противоположного результата замыкают контакт "б", в этом случае дополнительный электрод будет работать в режиме анода, и через анионитовую мембрану 2 в камеру V под действием электрического тока пойдут хлорид-ионы. При этом катионитовая мембрана,

разделяющая камеры IV и V, предотвращает разряд хлорид-ионов на аноде до газообразного хлора. Из камеры V «лишнюю» кислоту можно периодически изымать и использовать для технических нужд.

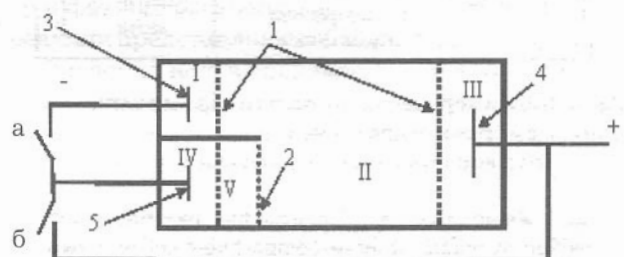


**Рис. 3. Подключение дополнительного электрода, используемого для регулирования pH раствора осветления**

1. – катионитовая мембрана; 2. – анионитовая мембрана; 3. – катод; 4. – анод; 5. – дополнительный электрод для контроля величины pH

**Fig.3. Use of an additional electrode in order to control the pH of the solution**

1. – cationic membrane; 2. – anionic membrane; 3. – cathode; 4. – anode; 5. – additional electrode, used for pH control



**Рис. 4. Подключение дополнительного электрода, используемого для регулирования pH раствора травления, с дополнительной катионитовой мембраной, препятствующей попаданию хлорид-ионов в анолит**

1. – катионитовые мембраны; 2. – анионитовая мембрана; 3. – катод; 4. – анод; 5. – дополнительный электрод, для корректировки pH; I – католит; II – среднее пространство; III – анионит; IV – камера дополнительного электрода; V – вспомогательная камера для накопления хлорид ионов

**Fig. 4. Use of an additional electrode in order to control the pH of the solution and prevent access of Cl<sup>-</sup> ions into anolyte**

- 1- cationic membrane; 2- anionic membrane; 3- cathode; 4- anode; 5- additional electrode to control the pH  
I - catholyte; II - process solution; III - anolyte; IV - the additional electrode compartment ; V - the compartment for chloride ions

**Методика экспериментов**

Для удаления ионов бериллия из хроматно-сульфатного раствора использовали двухкамерную ячейку с мембраной МК-40. Объем катодной и анодной камер - по 50 мл. Катод - медная пластинка ( $S_{\text{раб}} = 12 \text{ см}^2$ ); анод - свинцовая пластинка ( $12 \text{ см}^2$ ). Католит - 1-2 н раствор серной кислоты.

Электролиз хлоридного раствора проводили в трехкамерной ячейке с двумя мембранами МФ-4-СК. Исследуемый раствор находился в средней камере с объемом 50 мл. Вспомогательный раствор (1-2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) находился в катодной и анодной камерах (по 30 мл каждая). Катод - медная пластина ( $8 \text{ см}^2$ ), анод - графитовые стержни, с рабочей поверхностью  $44 \text{ см}^2$ .

Следует отметить, что в производственных условиях в качестве католита целесообразно применять раствор соляной, а не серной кислоты, чтобы полностью предотвратить попадание хлорид-ионов в рабочий раствор. Следует также использовать более устойчивый материал анода, например, платинированный титан.

Начальные составы отработанных растворов травления и осветления приведены в таблице 2:

**Таблица 2. Начальный состав отработанных растворов обработки бериллиевых бронз**

**Table 2. Initial composition of solutions used in experiments**

Компонент Component	Раствор, г/л Concentration, g/l	
	Осветления Bright-dip	Травления pickling
$\text{CrO}_3$	70	—
$\text{H}_2\text{SO}_4$	12,6	—
$\text{HCl}$	—	205
Уротропин*	—	40-50
$\text{Cu}^{2+}$	6	4,45

\*Точное содержание уротропина не было определено

Содержание бериллия в растворах определяли титриметрически и с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии (малые концентрации). Скорость переноса и числа переноса ионов бериллия в каждом опыте рассчитывали по результатам анализа двух растворов: католита и анолита или раствора в средней камере.

**Результаты и их обсуждение**

Удаление катионов металлов из технологических растворов осветления и травления проводили путем электролиза, при этом раствор по-

мещался в первом случае в анодное пространство электролизера (рис.1), а во втором - в среднее (рис.2). Эффективность процесса зависит от того насколько полно катионы бериллия удаляются из технологических растворов. Количество перенесенного через мембрану бериллия определялось по уменьшению его концентрации в технологическом растворе (табл.4) и по увеличению его концентрации в католите (табл. 3).

В связи с небольшим размером камер электролизера происходило значительное изменение объемов помещенных в них электролитов, вызванное такими факторами как переносом воды с ионами, разным осмотическим давлением по разные стороны от мембраны, уносом раствора выделяющимися на электродах газами. Это явление учитывали при расчете количества перенесенного бериллия, поэтому в расчетные данные для определения чисел переноса входили начальный и конечный объемы растворов.

Для расчета числа переноса в технологическом растворе использовалась следующая формула:

$$t_{\text{Be}} = \frac{2 \times (C_n \times V_n - C_k \times V_k) / Ar(\text{Be})}{Q \times F} \quad (2)$$

где  $C_n$  и  $C_k$  - начальная и конечная концентрации бериллия соответственно, г/ литр;

$V_n$  и  $V_k$  - начальный и конечный объемы раствора, литр;

$Ar$  - атомная масса бериллия (9 г/моль);

$Q$  - количество пропущенного через электролизер электричества,  $\text{A} \cdot \text{ч}$ ;

$F$  - число Фарадея, 26,8 Кл/ч.

Для расчета числа переноса бериллия с использованием данных об изменении объема католита и увеличении концентрации бериллия в нем, можно применить более простую формулу (3), так как изначально в католите бериллия не было:

$$t_{\text{Be}} = \frac{2 \times C_k \times V_k / Ar(\text{Be})}{Q \times F} \quad (3)$$

Ниже, в таблице 3, представлены данные о количестве накопленного бериллия в католите при пропускании через электролизер количества электричества  $Q$ , здесь же приведены соответствующие изменения объемов и рассчитанные по формуле 3 числа переноса бериллия. В таблице 4 расчет чисел переноса проводили по формуле 2, там же приведены необходимые для этого данные.

**Таблица 3. Влияние концентрации ионов бериллия на его числа переноса**

(по данным, полученным по результатам изменения концентрации ионов бериллия в катодном пространстве)

**Table 3. Effect of beryllium ions concentration on their transport number (data obtained by analysis of catholyte)**

Растворы Solutions	Номер опыта	$C_{н.}, Be^{2+}$ г/л, g/l	$C_{к.}, Be^{2+}$ г/л, g/l	$V_{нач.}$ мл, ml	$V_{кон.}$ мл, ml	$Q,$ А*ч А*h	$C_{р-ра.}, Be^{2+}$ г/л, ml	$t, Be^{2+}$	$U Be^{2+},$ мг/Ач, mg/A*h
Хроматный раствор осветления Chromate sulfate solution	1	0	$2,21 \times 10^{-3}$	0,05	0,057	3	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-5}$	0,11
	2	0	0,44	0,05	0,042	2,1	1,3	0,055	247,5
	3	0	1,2	0,05	0,051	1,8	7,35	0,202	911
Хлоридный раствор травления Chloride solution	4	0	$0,92 \times 10^{-3}$	0,025	0,022	2,7	$1,93 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-5}$	0,18
	5	0	0,52	0,025	0,025	1,6	1,43	0,052	234
	6	0	0,56	0,025	0,025	1,1	2,4	0,076	342
	7	0	0,6	0,025	0,026	1,1	2,9	0,085	382

В табл. 3 использованы следующие обозначения:

$C_{н.}, Be^{2+} / C_{к.}, Be^{2+}$  – начальная / конечная концентрации ионов бериллия в католите, г/л;

$C_{р-р.}, Be^{2+}$  – концентрация ионов бериллия в технологическом растворе, г/л;

$V_{нач.} / V_{кон.}$  – начальный / конечный объем католита, мл;

$Q$  – количество пропущенного электричества, А\*ч;

$U Be^{2+}$  – скорость удаления ионов бериллия, мг/А\*ч;

$t, Be^{2+}$  – число переноса ионов бериллия, доли единицы;

$C_{н.}, Be^{2+} / C_{к.}, Be^{2+}$  – initial/ final concentration of beryllium ions in the catholyte g/l;

$C_{р-р.}, Be^{2+}$  – the beryllium ions concentration in the intermediate compartment g/l;

$V_{нач.} / V_{кон.}$  – initial/ final volume of the catholyte ml ;

$Q$  – number of amperehours passed A\*hr;

$U Be^{2+}$  – rate of beryllium ions removal mg/A\*hr;

$t, Be^{2+}$  – beryllium transport number

**Таблица 4. Влияние концентрации ионов бериллия на его числа переноса**

(по данным, полученным по результатам изменения концентрации ионов бериллия в регенерируемом растворе)

**Table 4. Effect of beryllium ions concentration on their transport number (date obtained by analysis of process solutions)**

Растворы Solutions	Номер опыта	$C_{н.}, Be^{2+}$ г/л	$C_{к.}, Be^{2+}$ г/л	$V_{нач.}$ мл	$V_{кон.}$ мл	$Q, Ач$	$C_{р-ра.}, Be^{2+}$ г/л	$t, Be^{2+}$	$U Be^{2+},$ мг/Ач
Хроматный раствор осветления Chromate sulfate solution	1	$2,9 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	0,05	0,038	3	0,023	$1,01 \times 10^{-5}$	0,0455
	2	1,502	1,08	0,05	0,0514	2,1	1,3	0,055	246,7
	3	2,66	2,37	0,033	0,032	0,8	2,5	0,089	400
	4	8,26	6,44	0,033	0,032	1,8	7,35	0,22	990
Хлоридный раствор травления Chloride solution	5	1,5	1,32	0,045	0,043	1,6	1,43	0,0455	205
	6	2,66	1,57	0,035	0,053	1	2,15	0,0715	322
	7	2,57	2,14	0,037	0,037	1,1	2,4	0,086	388
	8	9,27	7,84	0,033	0,033	1,5	8,6	0,187	841,5

В табл. 4 использованы следующие обозначения:

$C_{н.}, Be^{2+} / C_{к.}, Be^{2+}$  – начальная / конечная концентрация ионов бериллия в среднем пространстве, г/л;

$C_{р-р.}, Be^{2+}$  – средняя концентрация бериллия в технологическом растворе, г/л;

$V_{нач.}$  – начальный объем среднего пространства, мл;

$V_{кон.}$  – конечный объем среднего пространства, мл;

Остальные обозначения см табл 3

$C_{н.}, Be^{2+} / C_{к.}, Be^{2+}$  – initial/final concentration of beryllium ions in the intermediate compartment, g/l;

$C_{р-р.}, Be^{2+}$  – the beryllium ions concentration in the intermediate compartment, g/l;

$V_{нач.} / V_{кон.}$  – initial/ final volume of the intermediate compartment, ml



Как было сказано выше, число переноса иона прямопропорционально его концентрации в обрабатываемом растворе, поэтому в таблице 3, а далее и в таблице 4, представлены концентрации бериллия в технологических растворах. (опыты №№ 2,3,5,6 и 7) и в растворах, моделирующих соответствующие ванны улавливания (опыты №№ 1 и 4). В связи с тем, что в процессе электролиза концентрация бериллия в них изменялась, в таблицы вошли средние концентрации.

В последних столбцах таблиц 3 и 4 приведена скорость удаления бериллия из технологических растворов в мг/А·ч. Эти данные позволяют рассчитать необходимые энергозатраты для снижения концентрации до желаемого уровня. Пример расчета приведен ниже.

Хорошее согласие данных таблиц 3 и 4 доказывает отсутствие существенных потерь ионов бериллия за счет диффузии в анолит из хлоридного раствора и позволяет в дальнейшем ограничиваться анализом католита более простого по химическому составу.

При низкой селективности мембраны в сумме в знаменателе дроби формулы 1 фигурируют в качестве слагаемых анионы и катионы. При высокой селективности доля ионов какого-либо одного знака является преобладающей. Таким образом, возрастание селективности мембраны будет положительно отражаться на числе переноса конкретного вида ионов – снижение вклада в знаменатель ионов противоположного знака заряда будет увеличивать  $t_i$ . Однако для оценки характера зависимости числа переноса данных ионов от их концентрации при постоянной суммарной ионной концентрации электролита это не имеет значения, т.к. по мере изменения соотношения  $c_i / c_{i(сумм.)}$  пропорционально растет или уменьшается  $t_i$ . Отсюда следует, что при  $c_i \ll c_{i(сумм.)}$  изменение  $c_i$  практически не отражается на величине знаменателя в формуле (4) и зависимость  $t_i = f(C_i)$  становится линейной, что позволяет проводить расчеты для чисел переноса иона на основе этой зависимости.

Соответствующие графические зависимости  $t_{Be^{2+}} = f(C_{Be^{2+}})$  представлены на рисунках 5 и 6. При построении графиков значения чисел переноса относили к средней за время одного опыта концентрации (см. табл. 3 и 4). С помощью данных, представленных на рисунках 5 и 6, можно рассчитать изменение удельного расхода электроэнергии в зависимости от заданной степени удаления ионов бериллия и остаточной его концентрации в растворе для разных характеристик процесса.

Так, для удаления 1 г бериллия из раствора с концентрацией 0,1 г/л удельный расход электроэнергии будет в 10 раз больше, чем из раствора с

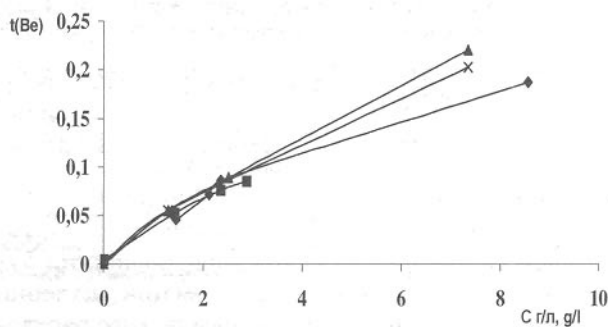


Рис. 5. Зависимость чисел переноса ионов бериллия от их концентрации в рабочих растворах. Хлоридный раствор травления:  $\diamond$  - среднее пространство,  $\square$  - католит; хроматный раствор осветления:  $\triangle$  - среднее пространство,  $\times$  - католит

Fig. 5. Effect of beryllium ions concentration on their transport number. Chloride-based solution:  $\diamond$  - intermediate compartment;  $\square$  - catholyte. Chromate solution:  $\triangle$  - intermediate compartment;  $\times$  - catholyte

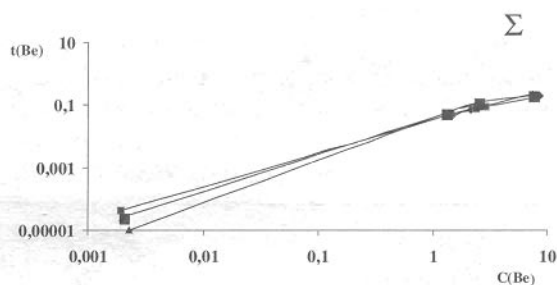


Рис. 6. Зависимость числа переноса ионов бериллия от их концентрации в рабочих растворах. Хлоридный раствор травления:  $\diamond$  - среднее пространство,  $\square$  - католит; хроматный раствор осветления:  $\triangle$  - среднее пространство,  $\times$  - католит

Fig. 5. Effect of beryllium ions concentration on their transport number. Chloride-based solution:  $\square$  - intermediate compartment;  $\square$  - catholyte. Chromate solution:  $\square$  - intermediate compartment;  $\times$  - catholyte

концентрацией 1 г/л. Для снижения энергозатрат и стоимости оборудования целесообразно проводить удаление ионов бериллия не в одну, а в две или даже в три стадии: например, 90% от общего количества удаляемых ионов бериллия – из раствора с концентрацией 2-10 г/л, т.е. непосред-

створа с концентрацией 2-10 г/л, т.е. непосредственно из технологического раствора; следующие 9% – из ванны улавливания, в которой концентрация ионов бериллия составляет 0,2-1 г/л, а следующие 0,9% – из второй ванны улавливания с концентрацией 0,02-0,1 г/л.

В итоге, для удаления 99,9% поступающего в технологический раствор бериллия, т.е. для снижения его выноса в стоки в 1000 раз (степень очистки 99,9%) с использованием трехступенчатого процесса удельный расход электроэнергии будет всего лишь в 3 раза больше, чем при удалении 90% непосредственно из технологического раствора (степень очистки 90%).

Если же принять одноступенчатый вариант, но сохранить вышеприведенные жесткие требования к качеству очистки (снижение выноса в стоки в 1000 раз, степень очистки 99,9%), то удельный расход электроэнергии возрастет не в 3, а в 100 раз и достигнет экономически неприемлемой величины.

Аппаратурное оформление двух- или трехступенчатого процесса представляет собой комбинацию ванны с технологическим раствором и одной или двух ванн улавливания. В каждую ванну установлен погружной катодный модуль. В случае хлоридного раствора в каждую ванну установлено еще столько же анодных модулей. Накапливающиеся в католите ионы бериллия будут распределяться между двумя (тремя) католитами. При накоплении достаточного количества ионов бериллия в катодном пространстве католит заменяют на

свежий. Из отработанного католита ионы бериллия извлекают осаждением в виде карбоната при добавлении раствора карбоната натрия.

#### Выводы

1. Показано, что с помощью мембранного электролиза можно проводить регенерацию растворов травления и осветления бериллиевой бронзы.

2. Изучение кинетики процесса переноса ионов бериллия через катионитовую мембрану из хроматно-сульфатного и хлоридного растворов показало, что скорость удаления ионов бериллия при прочих постоянных условиях прямо пропорциональна их концентрации в рабочей ванне.

3. В результате работы получены необходимые данные для расчета параметров электролиза (сила тока и т.д.) для любой производственной программы участка и требуемой допустимой концентрации ионов бериллия в сточных водах данного участка.

#### Список литературы

1. S.S. Kruglikov, D.Yu. Turaev, N.S. Kolotovkina. Proceeding AESF SUR/FIN, 2005, p. 715.

2. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Тураев Д.Ю. Успехи в химии и химической технологии. - 2005. -19, № 9. -С. 61.

**РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**

**Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia**

### 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: (495) 973-91-54

## **Вытяжная вентиляция цехов обработки поверхности и сокращение вредных газообразных выбросов в воздушную среду производственных помещений и в атмосферу (на примере опыта французских предприятий)**

**Ребишунг Жан-Клод, Симонов Е.Л.**

Приведенные данные знакомят с вентиляционными установками, обеспечивающими защиту рабочих и служащих от экологических опасностей, связанных с вдыханием опасных газов, паров и аэрозолей, выделяемых в воздух производственных помещений в процессах обработки поверхности в ваннах, содержащих растворы химических веществ.

### **The Ventilation of Surface Treatment Workshops and Reduction of Gas Rejections Towards Outside (Based on the experience of the French companies)**

**Jean Claude Rebischung, Simonov E.L.**

The information given in this article are coming from the National security and research Institute (INRS) and the experiences of French companies which are specialists in the manufacturing of surface treatment equipments (electrochemical coating, chemical and oxyanodical), of ventilation and air treatment in the production sites.

This article shows how to design the captation equipments for the surface treatment tanks and the conception of high efficiency ventilation systems. In accordance with the French companies' decisions, the conception includes four steps. Firstly, the evaluation of the ecological risk (regarding the French regulations) which represent the toxicity index and the emission index (tabl. 1 et 2). Secondly, the design of an optimum captation equipment and also a good evacuation of the polluted air. Generally, the priority is granted to the devices with lid. Regarding the type of surface treatment and chemical used, the French companies use devices with collapsible lid (fig.1), swivelling lid (fig.2), lid sealing ventilation (fig.3) or sliding lid (fig. 4), telescopic lid (fig.5) and embarked

lid interdependent of the framework (fig. 6). On the open tanks they use unilateral aspiration (fig. 7), bi-lateral (fig. 8) and push-pull aspiration (fig. 9), also aspiration by hoods. The third step is to proceed to the airflow calculation using formulas taking in account the average velocity at the openings for lid installations (table 3), for enveloping captations (table 4) and surfacic airflows for unilateral or bi-lateral disposals (table5). The fourth step is for the piping design for the polluted air transportation using general ventilation rules. The article highlights the approaches of the French companies for the air treatment surface treatment workshops by a mechanical or chemical way. The mechanical treatment is done by a demister or droplet separator stopping the pollutants by baffles systems (fig. 10). For the treatment of acid, alkaline, cyanures or chrome vapours, the French experts propose to use chemical scrubbers. Generally, pulverisation scrubbers are proposed (fig. 11). Some time, when the gas is concentrated, a packing scrubber can be used (fig. 12). To take away the drops at the outlet of the scrubber, we place a final separator.

#### **1. Вытяжная вентиляция ванн гальванических цехов**

Для элементов систем вентиляции чаще всего применяются такие термопластические материалы, как PVC (ПВХ) и PPH (полипропилен с различными добавками).

Проектирование систем вытяжной вентиляции осуществляется в 4 этапа:

- 1.1. Оценка экологической опасности
- 1.2. Выбор устройств для сбора и отвода летучих выбросов от источников
- 1.3. Расчет количества отсасываемого воздуха

#### 1.4. Проектирование системы вентиляции

##### **Общие принципы**

В зависимости от целей и области применения различают 2 типа вытяжной вентиляции: местную и общеобменную.

**Местная вытяжная вентиляция.** При одинаковой эффективности местная вытяжная вентиляция со сбором и отводом летучих загрязняющих веществ требует меньшей производительности по воздуху, нежели вентиляция второго типа. Решение в пользу такой системы вентиляции должно приниматься в тех случаях, когда количества выделяемых загрязняющих веществ значительны и их источником являются стационарные установки.

В зависимости от технологии обработки поверхности и степени изоляции области действия вентиляционного устройства от окружающего пространства французские фирмы предлагают отсасывающие устройства с крышками, устройства в виде кожухов-воздухоприемников, различные бортовые отсосы и вытяжные шкафы и колпаки.

**Общеобменная вытяжная вентиляция или вентиляция с разбавлением загрязняющих веществ.** Применение общеобменной вентиляции допускает наличие некоторого остаточного загрязнения воздуха производственных помещений. Такое решение возможно для помещений, в которых имеются трудно контролируемые источники загрязнения, или когда загрязняющие вещества малотоксичны, либо выделяются в незначительных количествах. Общеобменная вентиляция часто бывает нужна в дополнение к местной для удаления остаточных вредных веществ, оказавшихся вне зоны действия местных отсосов.

##### **1.1. Оценка экологической опасности**

Как известно, экологические риски зависят от типа используемых гальванических и травильных растворов, от технологии обработки поверхности и условий ее применения. В соответствии с

методикой Французского Национального Института Исследований по Безопасности (INRS) для определения общего уровня экологической опасности или экологического риска используется комбинация показателей индекса токсичности и индекса выбросов вредных веществ (эмиссии).

**Индекс токсичности.** Для того, чтобы определить токсичность, связанную с работой применяемых растворов, необходима нормативная база для сравнений, т.е. ПДК вредных веществ в воздухе для каждой страны. Во Франции на основании индекса токсичности основные загрязняющие вещества подразделяются по уровню опасности на четыре класса по убывающей степени: А, В, С, D. Каждому из вредных веществ по степени воздействия на организм человека соответствует предельный или пороговый уровень концентрации (табл.1).

**Пример:** для фосфорной кислоты показатель VLE составляет 3 мг/м<sup>3</sup>, а показатель VME - 1 мг/м<sup>3</sup>.

**Индекс эмиссии (выброса) вредных веществ.** Количество выделившегося вредного вещества зависит от многих факторов: от концентрации раствора в ваннах, его температуры, температуры кипения летучих компонентов раствора, его перемешивания, газовых выбросов в процессе электролиза.

Согласно действующим во Франции стандартам, индекс количества вредных газообразных выбросов выражается цифрами 1, 2, 3 или 4, где 1 соответствует самым большим величинам эмиссии (выброса) вредных веществ.

**База для сравнения.** Существуют стандартные условия работы, которые можно рассматривать в качестве представительных (базовых) для большинства установок.

**Общий уровень экологического риска.** Пересечение указанных выше 2 индексов (токсичности и эмиссии) дает возможность определить всю совокуп-

**Таблица 1. Индекс токсичности (по нормам, принятым во Франции)  
Table 1. Toxicity index (regarding the French regulations)**

Индекс токсичности Toxicity index	Предельно допустимые концентрации (ПДК)*	
	Газы-пары Gases-vapour (ppm) (частей на миллион)	Аэрозоли Aerosole (mg/m <sup>3</sup> ) (мг/м <sup>3</sup> )
A	ПДК ≤ 10	ПДК ≤ 0,1
B	10 < ПДК ≤ 100	0,1 < ПДК ≤ 1
C	100 < ПДК ≤ 500	1 < ПДК ≤ 10
D	ПДК > 500	ПДК > 10

\* Аббревиатуре ПДК во французском языке соответствуют: VLE - предельный уровень концентрации в ppm (частей на миллион) или в мг/м<sup>3</sup> и VME - средняя величина концентрации в ppm (частей на миллион) или в мг/м<sup>3</sup>.

Таблица 2. Общий или глобальный уровень экологического риска (ГУР) (по нормам, принятым во Франции)  
Table 2. Ecological risk's total (regarding the French regulations)

Индекс эмиссии Emission index	Индекс токсичности, Toxicity index			
	A	B	C	D
1	I	II	II	V
2	I	II	III	V
3	II	III	IV	VI
4	IV	IV	VI	VI

ность комбинаций выбросов вредных веществ и общий уровень экологического риска, который в конечном итоге обуславливает выбор конфигурации отсасывающих устройств (табл.2).

**1.2. Выбор устройств сбора и отвода летучих выбросов от источников**

При выборе таких устройств следует отдавать предпочтение прежде всего местным отсосам с крышками, разновидности которых приведены ниже.

Местные вытяжные устройства для ванн обработки поверхности должны проектироваться таким образом, чтобы они закрывали как можно лучше зону выброса вредных веществ. При этом учитываются выбросы не только с поверхности ванн, но и с поверхности вынимаемых из ванны изделий.

Вынимаемые из гальванической или травильной ванны детали являются также серьезным источником вредных выделений. Для уменьшения экологического риска следует правильно рассчитать параметры укрытия.

При выборе вытяжного устройства предпочтение отдается минимизации расхода отсасываемого воздуха с учетом габаритов отсосов, характеристик воздуховодов, технологии очистки отсасываемого воздуха от вредных веществ, простоты ухода и обслуживания, стоимости монтажа и эксплуатации. Устройства, обеспечивающие работу крышки, должны помешать попаданию вредных веществ в атмосферу цеха за счет поддержания разрежения под закрытой крышкой.

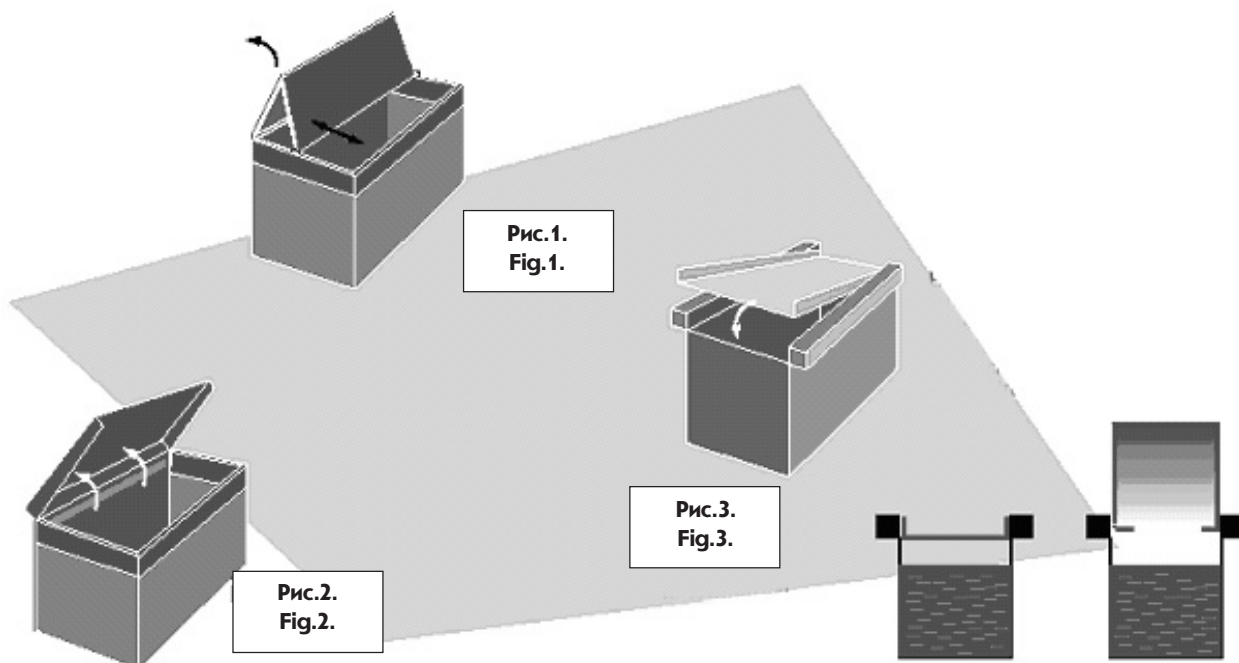
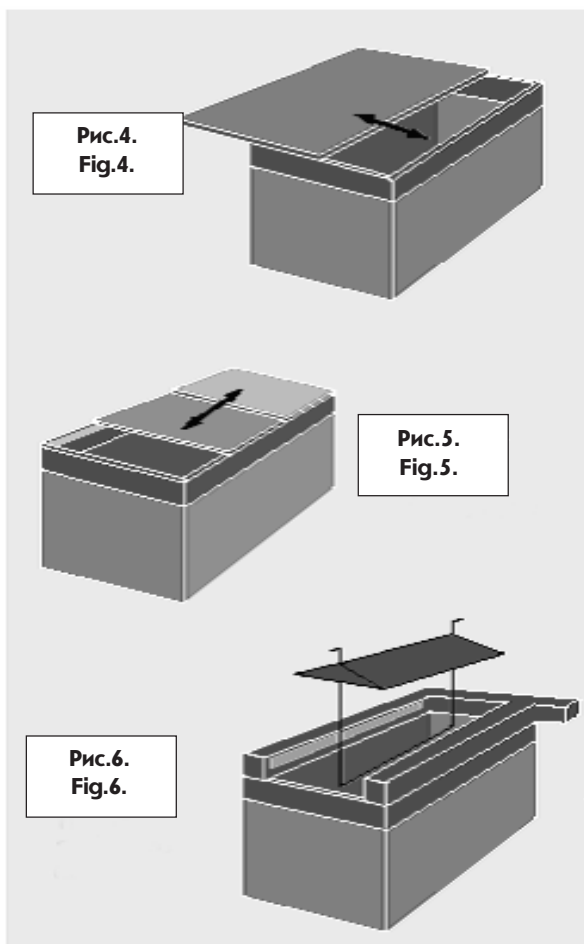


Рис. 1-3. Отсасывающие устройства с откидными крышками

Рис. 1. Складывающаяся крышка; Рис. 2. Поворотная крышка; Рис. 3. Крышка-затвор вентиляции (в закрытом положении крышка представляет наклонную плоскость, которая служит для удаления остатков раствора с деталей, поступающих с других ванн гальванической или травильной линии)

Fig. 1. Collapsible lid; Fig. 2. Swivelling lid; Fig. 3. Lid sealing ventilation

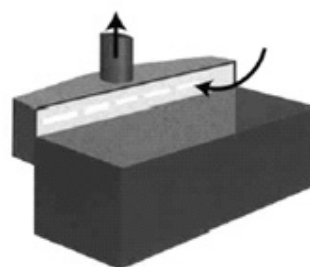


**Рис.4-6. Отсасывающие устройства с выдвижной (рис.4), телескопической (рис.5) и «накладной» (рис.6) крышкой  
Fig.4. Sliding lid; Fig.5. Telescopic lid; Fig.6. Embarked lid interdependent of the framework**

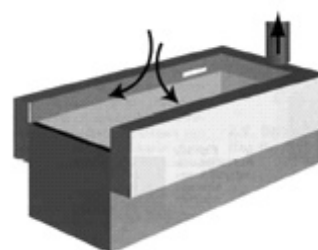
Крышки могут иметь ручной или механизированный привод, при открывании крышки требуется установка дополнительного бокового отсоса.

Существует множество конструкций местных отсосов: односторонние отсосы (рис.7), двусторонние отсосы (рис.8), отсосы с передувкой (рис.9), вытяжные шкафы и колпаки.

Местные вытяжные устройства для ванн обработки поверхности должны проектироваться таким образом, чтобы они закрывали как можно лучше зону выброса вредных веществ. При этом учитываются выбросы не только с поверхности ванн, но и с поверхности вынимаемых из ванны изделий. Вынимаемые из гальванической или травильной ванны детали являются также серьезным источником вредных выделений. Для уменьшения экологического риска следует правильно рассчитать параметры укрытия.

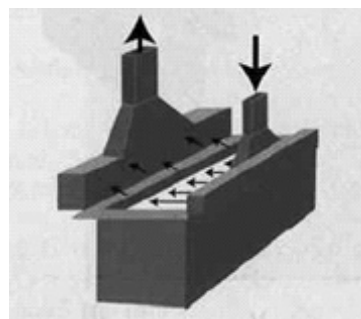


**Рис.7. Односторонний отсос  
Fig.7. Unilateral aspiration**



**Рис.8. Двусторонний отсос  
Fig.8. Bi-lateral aspiration**

При выборе вытяжного устройства предпочтение отдается минимизации расхода отсасываемого воздуха с учетом габаритов отсосов, характеристик воздуховодов, технологии очистки отсасываемого воздуха от вредных веществ, простоты ухода и обслуживания, стоимости монтажа и эксплуатации. Устройства, обеспечивающие работу крышки, должны помешать попаданию вредных веществ в атмосферу цеха за счет поддержания



**Рис. 9. Отсос с передувкой  
Fig.9. Push-pull aspiration**

разрежения под закрытой крышкой. Крышки могут иметь ручной или механизированный привод, при открывании крышки требуется установка дополнительного бокового отсоса.

**Устройства в виде кожуха-воздухоприемника.**

Одно вытяжное укрытие может обслуживать одну или несколько ванн. При этом при укрывании нескольких ванн таким кожухом следует избегать смешивания несовместимых вредных летучих веществ. Использование такой системы желательно в тех случаях, когда выделение вредных веществ от извлекаемых из ванны деталей велико, а время их погружения в раствор незначительно.

**Вытяжные устройства для открытых ванн,** представленные на рис. 7 и 8, оставляют свободным пространство над зеркалом раствора. При этом вытяжные отверстия расположены вдоль края ванн, предпочтительно по их длинным сторонам, если они имеют прямоугольную форму.

**Вытяжные устройства с передувкой** (рис.9). В таких устройствах несколько сильных воздушных струй или факелов, исходящих с одного края ванны, увлекают загрязняющие вещества к другому ее краю, где находится вытяжное устройство.

**Вытяжные шкафы, колпаки, зонты и панели** располагаются над зеркалом раствора. Их основные недостатки сводятся к трем следующим моментам:

- Операторы находятся в зоне вредных выделений;
- На эффективность работы влияют сквозняки и воздушные потоки в помещении;
- Высокая производительность этих устройств по воздуху нередко бывает мало эффективной с точки зрения отвода вредных выбросов.

**1.3. Расчет количества отсасываемого воздуха**

Указанные расчеты производятся в зависимости от типа вытяжного устройства с учетом особых случаев и соответствующих формул определения расхода воздуха.

**Вытяжная вентиляция под крышкой.** Обычно крышка не примыкает к ванне по всей её периферии, оставляя место для свободного прохода возду-

ха между крышкой и ванной. Это пространство для свободного прохода воздуха далее мы называем «отверстием». Количество отсасываемого воздуха равно произведению площади свободных отверстий на среднюю скорость потока в отверстиях.  $Q = V \cdot S$ , где:  $Q$  – расход в м<sup>3</sup>/сек;  $S$  – общая площадь отверстий в м<sup>2</sup>;  $V$  – средняя скорость в м/сек. При расчетах, в зависимости от ширины свободных отверстий ( $e$ ), различают два случая:  $e < 0,1$  м и  $e \geq 0,1$  м. Для этих величин средняя скорость потока при различных уровнях общего или глобального экологического риска (ГУР) определяется данными таблицы 3.

**Вентиляция с использованием вытяжного устройства в виде кожуха-воздухоприемника.**

$Q = V \cdot S_0$ , здесь  $S_0$  – общая площадь фронтального сечения отверстий в м<sup>2</sup>. При использовании вытяжных устройств этого типа средняя скорость потока при различных уровнях общего или глобального экологического риска (ГУР) определяется данными табл. 4.

**Боковая (бортовая) вентиляция.**  $Q = S_b \cdot q$ , где:  $Q$  – расход в м<sup>3</sup>/ч;  $S_b$  – площадь зеркала раствора в м<sup>2</sup>;  $q$  – расход по отсасываемому воздуху на единицу поверхности м<sup>3</sup>/сек·м<sup>2</sup>.

При использовании вытяжных устройств этого типа расход воздуха при различных уровнях общего или глобального экологического риска (ГУР) определяется данными таблицы 5. Эти данные относятся к ваннам различной конфигурации, т.е. приведены для различных соотношений  $W/L$ , где  $L$  – размер зеркала раствора в плоскости параллельной устройству бортовой аспирации и  $W$  – размер зеркала раствора в плоскости перпендикулярной устройству бортовой вытяжной вентиляции.

**1.4. Проектирование системы вытяжной вентиляции**

Система вытяжной вентиляции должна обеспечивать удаление газовых выбросов, их очистку от вредных веществ, и учитывать нормы и правила вытяжки и те ограничения, которые накладывает необходимость восполнения удаляемо-

**Таблица 3. Средняя скорость потока в отверстиях для устройств вытяжной вентиляции под крышкой**  
**Table 3. Average air flow velocity in slots of lid installations**

	Скорость потока в отверстиях (м/сек) Air flow velocity in the slot (m/s)	
	$e \leq 0,1$ м	$e \geq 0,1$ м.
ГУР I	1	1,3
ГУР II	0,7	0,9
ГУР III и IV	0,5	0,65

**Таблица 4. Средняя скорость потока в отверстиях вытяжных устройств в виде кожуха-воздухоприемника**  
**Table 4. Average air flow velocity in slots of enveloping captations**

	Средняя скорость потока (м/сек) Average air flow velocity (m/s)	
	Кожух в виде открытой кабины	Кожух туннельного типа
ГУР I	0,5	0,7
ГУР II	0,4	0,6
ГУР III и IV	0,3	0,5

**Таблица 5. Расход на единицу площади зеркала раствора для устройств бортовой вытяжной вентиляции ( $\text{м}^3/\text{сек} \cdot \text{м}^2$ )\***  
**Table 5. Air consumption for unilateral or bi-lateral disposals**

Устройство вытяжной вентиляции с опорой на край ванны Exhaust ventilation device with support on the tank edge							
	Односторонний бортовой отсос One-sided wall exhauster				Двусторонний бортовой отсос By-Side wall exhauster		
	$W/L \leq 0,1$	$0,1 < W/L \leq 0,25$	$0,25 < W/L \leq 0,5$	$0,5 < W/L < 1$	$W/L < 0,5$	$0,5 < W/L \leq 1$	$1 < W/L \leq 2$
ГУР I	0,75	0,95	1,15	1,30	0,75	0,95	1,15
ГУР II	0,50	0,65	0,75	0,90	0,50	0,65	0,75
ГУР III	0,35	0,45	0,55	0,65	0,35	0,45	0,55
ГУР IV	0,25	0,30	0,35	0,45	0,25	0,30	0,35
Устройство вытяжной вентиляции без опоры на край ванны Exhaust ventilation device without support on the tank edge							
	Односторонний бортовой отсос				Двусторонний бортовой отсос		
	$W/L \leq 0,1$	$0,1 < W/L \leq 0,25$	$0,25 < W/L \leq 0,5$	$0,5 < W/L < 1$	$W/L < 0,5$	$0,5 < W/L \leq 1$	$1 < W/L \leq 2$
ГУР I	1,15	1,30	1,50	1,70	1,15	1,30	1,50
ГУР II	0,75	0,90	1,00	1,15	0,75	0,90	1,00
ГУР III	0,55	0,65	0,75	0,85	0,55	0,65	0,75
ГУР IV	0,35	0,45	0,5	0,55	0,35	0,45	0,50

\* Указанные в таблице данные получены в результате комплексного исследования, выполненного в лабораториях Французского Национального Института исследований по безопасности (INRS) [2].

го воздуха. Обычно очищают газовые выбросы от кислот и щелочей, соединений хрома и цианидов.

В системе удаления загрязненного воздуха гальванические и другие ванны находятся рядом с вентилятором или в удалении от него. Чтобы предупредить нередко возникающую при этом неравномерность воздушных потоков, можно установить коллектор постоянного диаметра, соответствующий скорости подачи не более 10 м/сек. При этом потеря давления становится незначительной и одновременно ограничивается уровень шума в системе.

При расчете концевых соединений или отсосов с узкими заборными щелями, через которые воздух всасывается с большой скоростью, и где наблюдается от-

носительно высокое падение напора, исходят из того, что такое падение будет везде одинаковым.

## **2. Очистка газовых выбросов**

После поступления воздуха из цехов обработки поверхности в систему вентиляции необходимо оценить экологический риск, связанный с наличием в нем загрязняющих веществ и их воздействием на атмосферу помещений и на окружающую среду (в соответствии с пунктом 1.1). Чтобы обеспечить выполнение специфических для каждой страны норм выбросов, выражаемых в  $\text{мг}/\text{м}^3$  для каждого загрязняющего вещества, совершенно необходима их очистка с использованием очистного оборудования. Для этого применяются следующие методы газоочистки.



### 2.1. Механическая очистка

Для очистки воздуха от аэрозолей применяются каплеуловители ударно-инерционного или иного типов (рис.10).



Рис. 10. Внешний вид горизонтального каплеуловителя

Fig 10. Overview of horizontal or dropl separator

Каплеуловитель обычно оборудован двумя блоками жалюзийных или швеллерковых пластин. Первые могут очищаться ополаскиванием вручную, что облегчает операции по уходу. Ополаскивание может производиться и автоматически при помощи вентиля с электроприводом и часовым программируемым механизмом. Из уловленной жидкости, собранной в устройстве для ее вывода, могут извлекаться полезные вещества, в частности хром.

### 2.2. Очистка с использованием химических реактивов

Очистка удаляемого от гальванических ванн воздуха может осуществляться при помощи газопромывателей (рис.11 и 12) или аппаратов мокрой очистки газов, в которых вредные вещества находятся в контакте с растворяющей их жидкостью, или с жидкостью, в которой под действием определенных реактивов они выпадают в осадок. Учитывая небольшие габариты, высокую производительность и низкую потерю давления, газопромыватели прекрасно зарекомендовали себя при очистке газовых смесей, содержащих пары кислот, щелочей, хрома, цианидов. Метод заключается в том, что загрязненный газ контактирует с жидкостью, распыляется в каждой камере установки. В верхнюю

часть газопромывателя встраивается каплеуловитель, который отделяет большинство капель, возникающих при распылении, и снижает унос брызг. Для получения необходимых результатов в каждом конкретном случае в жидкость добавляются соответствующие реагенты. Регулирование процесса осуществляется при помощи рН-метра и насоса-дозатора.

Аппараты мокрой очистки газов чрезвычайно просты в обслуживании и изготавливаются из термопластических материалов (ПВХ, ПП или ПЭВД). Существуют газопромыватели двух видов: насадочные и пустотные или безнасадочные с распылением жидкости (наиболее часто применимые). Компания Europe Environnement создала стандартное оборудование этого типа на базе большого опыта реализации многочисленных конкретных проектов газоочистки. На рис.11-12 дана принципиальная схема работы таких аппаратов.

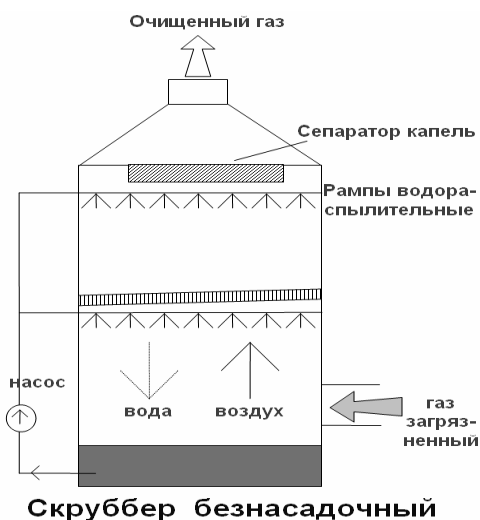


Рис. 11. Газопромыватель пустотный или безнасадочный

Fig.11. Pulverisation scrubber

В результате промывки в воздухе остаются аэрозоли, которые удаляются при помощи каплеуловителей той или иной конструкции, которые обычно встраиваются в газопромыватели.

После удаления и очистки воздух с остаточными загрязнениями при концентрации не более предельно допустимой, установленной для данного производства соответствующей экологической службой или законодательством страны в целом или ее региона, выводится из производственных помещений наружу.

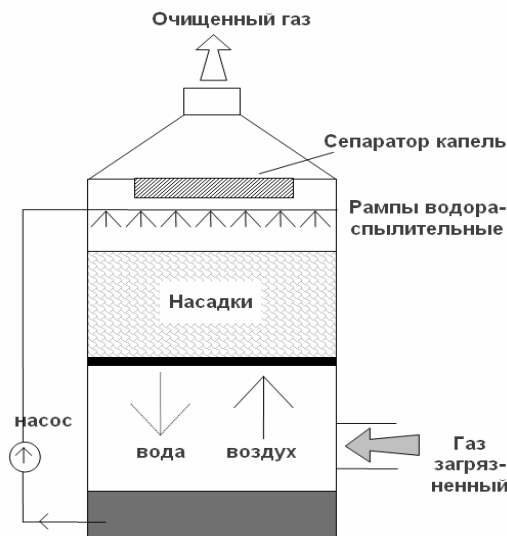
**Литература**

1. Cuves de traitement de surface. Document rйalisй par un groupe de travail de INRS (Institut National de Recherches et de Sйcuritй). Septembre 2001. Edition INRS ED 651. Paris, France.

2. Rйgnier R., Dessagne J.M., Bonthoux F., Aubertin G. - Cuves de traitement de surface. Performance de captage de fentes d'aspiration. – Cahiers de Notes Documentaires – Hygiene et Sйcuritй du Travail, 1996, 165, ND 2030.

3. Documents internes du Groupe Europe Environnement.

**Продолжение в следующем номере журнала  
To be continued...**



**Скруббер с насадками**

**Рис.12. Газопромыватель насадочный  
Fig.12. Packing scrubber**

**Компания Europe Environnement, Франция  
EUROPE ENVIRONNEMENT Company, France**

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ  
**Технобиор®**

Подготовка любой металлической поверхности под пайку, сварку, нанесение покрытий, и т.п.

\* Одностадийная подготовка алюминия под пайку, сварку

\* Обезжиривание

\* Подготовка поверхности под гальванику

\* Удаление различных отложений, загрязнений и т.д.

\* Технологические консультации, подбор оборудования

\* Высокое качество очистки

\* полный пакет нормативной и технологической документации - гигиенические сертификаты, паспорта безопасности, заключения отраслевых институтов и головных предприятий различных отраслей промышленности.

Преимуществами препаратов являются высокая эффективность, простота применения, низкие рабочие температуры, взрыво- и пожаробезопасность, биоразлагаемость.

Использование универсальных технических очищающих препаратов позволяет исключить в технологии очистки горючие, экологически вредные материалы, что делает перспективным и экономически выгодным их широкое применение.

**105187 г. Москва, ул. Мироновская, д. 10 А, НПП "Технобиор"**

**т/ф: (495) 723-13-79, 796-20-54, 742-87-75, 369-51-09,**

**369-19-14, 742-93-56**

**internet: www.technobior.ru/surface.shtml**

**e-mail: surface@technobior.ru**

## **Очистка промстоков ЗАО «ЗЭТО», г. Великие Луки, с использованием сорбционной технологии**

### **Purification of Industrial Waste Water in «ZETO» Co (Velikie Luki) on the Basis of Sorption Technology**

Основной объем сточных вод ЗАВОДА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ образуется на гальваническом участке. Сточные воды после процессов гальванопокрытий и (частично) поверхностно-ливневой сток поступают по двум самостоятельным системам канализации (кислотно-щелочных стоков и хромовых стоков) в усреднители очистных сооружений и далее по двум отдельным потокам: хромосодержащие стоки проходят первую ступень гальванокоагуляции, вторую ступень гальванокоагуляции, а кислотно-щелочные сразу направляются в вертикальный реактор осветлитель (см.схему), в который также периодически перекачиваются стоки после гальванокоагуляции. Вместе с промывными водами гальванического производства поступают также утечки из ванн и (периодически) отработанные рабочие растворы.

В реактор-осветлитель добавляется раствор едкого натра или соды кальцинированной для корректировки рН до 8,0-8,5. Производительность

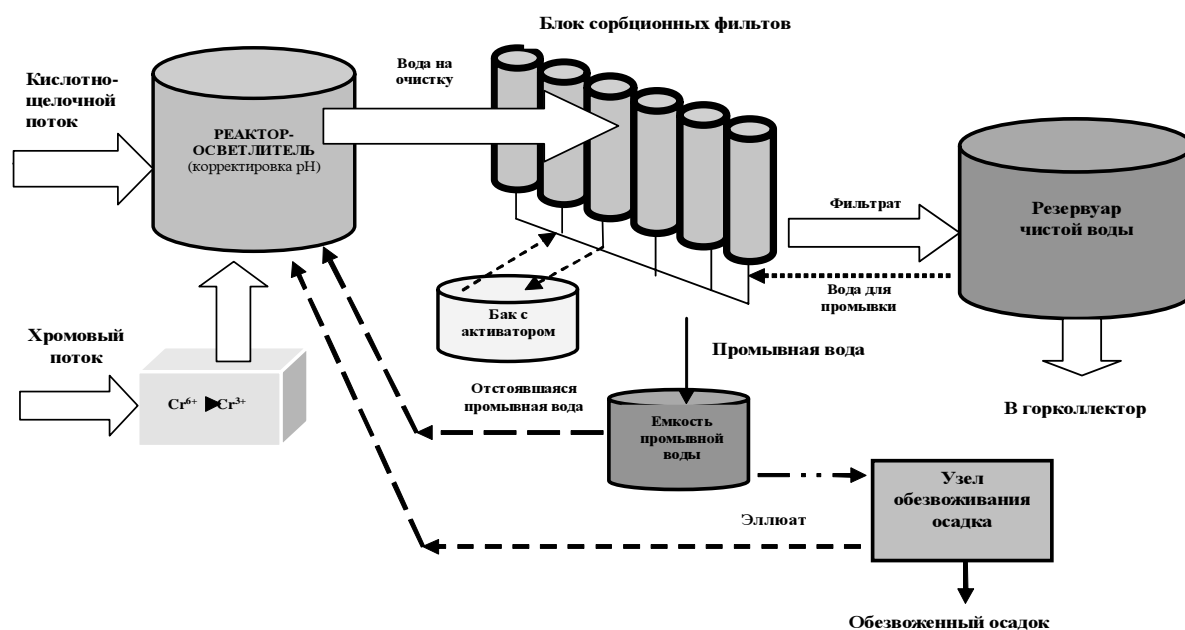
очистных сооружений - 36 м<sup>3</sup>/час. Годовой объем очищенных стоков 190 000 - 200 000 м<sup>3</sup>.

Для доочистки промстоков до норм ПДК для сброса в горколлектор в 2002 году была проведена реконструкция очистных сооружений с внедрением сорбционной технологии. Осветленные стоки поступают на доочистку на напорные фильтры, загруженные активированным алюмосиликатным адсорбентом. Часть доочищенной воды направляется на обессоливание, которое осуществляется методом обратного осмоса.

В состав очистных сооружений входят 6 сорбционных фильтров.

- Диаметр каждого фильтра 1,4 м
- Высота загрузки адсорбентом 1,6-1,8 м
- Направление фильтрации - сверху вниз, скорость фильтрации - 4 м/час
- Промывка фильтров производится раз в две недели
- Интенсивность промывки - 1,2 м<sup>3</sup>/мин на фильтр (13,1 л/с/м<sup>2</sup>)

#### **ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ**



Катионы тяжелых металлов, растворенные в стоке, пропускаемом через фильтр, при взаимодействии с адсорбентом переходят в нерастворимые гидроксиды, оседающие на поверхности адсорбента и в межзерновом пространстве. Растворенные нефтепродукты улавливаются поверхностью зерна за счёт сил электростатического взаимодействия. После завершения фильтроцикла (14 суток) производится регенерация, заключающаяся в интенсивной обратной промывке адсорбента. При этом из фильтра удаляются гидроксиды и нефтепродукты и происходит очистка поверхности зерен адсорбента.

Продолжительность обратной промывки – несколько минут, в конце промывки из фильтра вытекает прозрачная вода. Промывная вода, содержащая скоагулированные хлопья гидроксидов и нефтепродукты, поступают в емкость промывной воды, где вода отстаивается в течение 20-30 минут. Отстоявшаяся вода возвращается на доочистку, а осадок направляется на сгущение и обезвоживание. При отстаивании и обезвоживании осадка химические реагенты не применяются. Восстановление сорбционной активности (активация) адсорбента производится методом рециркуляции через сорбционный фильтр 5%-ых растворов кальцинированной соды и хлорида магния.

За весь период эксплуатации с 2002 г. активация проводилась 2 раза – в 2003 году и в апреле 2005г. Порядок активации:

- Промывка в циркуляционном режиме 5% раствором щелочи в течение 40 мин.
- Промывка в циркуляционном режиме 5%

раствором хлорида магния 40 мин.

Состав загрязнений в исходной воде, поступающей на сорбционные фильтры, и качество фильтрата представлены в таблице. Концентрации указаны в мг/л.

Высокое содержание железа в исходной воде обусловлено, по-видимому, применением гальванокоагуляции для восстановления хрома и использованием при очистке сернокислого железа. При этом время нахождения воды в реакторе-осветлителе недостаточно для более полного осаждения гидроксидов.

Служба эксплуатации очистных сооружений отмечает, что концентрации загрязняющих веществ в фильтрате практически не зависят от начальных концентраций загрязнений. В случае поступления на сорбционные фильтры ударных доз загрязнений сокращается фильтроцикл, при этом превышений ПДК не наблюдается. Показатель pH фильтрата увеличивается на 0,1 по сравнению с исходным значением. Также отмечается, что превышение скорости фильтрования более 4 м/час значительно снижает степень очистки стоков.

Убыль адсорбента на истирание составляет 5-10% в год.

Нарушения в работе фильтров происходят только из-за выхода из строя задвижек и коррозии автоматического воздушного клапана.

Технология сорбционной очистки промышленных стоков была разработана в 1980-1988 гг. ОНИЛ Водоснабжения и водоотведения «ЛИИЖТ» (сейчас Санкт-Петербургский Государственный Университет Путей Сообщения). В настоящее время внедрение технологии осуществляет также ЗАО «Квант Минерал», г. С.-Петербург.

	Исходная вода Мг/л		ПДК для сброса в горколлектор	ДК по ГОСТ 9.414-90	Фильтрат, мг/л	
	Среднее значение	Макс. значение			Среднее значение	Макс. значение
Fe <sup>3+</sup>	86	250	3,43	0,1	0,076	0,96
Cu <sup>2+</sup>	6	11	0,10	0,3	0,036	0,072
Zn <sup>2+</sup>	7	15	0,11	1,5	0,017	0,048
Cr <sup>3+</sup>	10	17,5	0,5	0,5	Не обнаруж.	Не обнаруж.
pH	8,0-8,5	8,5			8,1-8,6	8,6

**Большаков О.А., ОЭ и ОСО ЗАО «Завод Электротехнического Оборудования», г. Великие Луки;  
Киричевский Д.С., ЗАО «Квант Минерал», г. С.-Петербург, Россия**

## Рефераты

### Abstracts

#### Referate

##### **Электроосаждение металлов и сплавов**

*Электроосаждение хрома из водных растворов. Часть 1. Растворы хромовой кислоты. Chromabscheidung aus waessrigen Loesungen. Teil 1. Chromasaureloesungen. //Galvanotechnik. – 2005. –96, No9. –2063.*

Подробно изложен химизм водных растворов  $\text{CrO}_3$ . Приведены реакции  $\text{CrO}_3$  с водой, а также изменение цвета растворов в зависимости от концентрации  $\text{CrO}_3$ . С повышением концентрации хромового ангидрида увеличивается конденсация хромата от трихромовой кислоты до тетрахромовой кислоты, цвет при этом меняется от желтого до интенсивно красного, а рН от 2,2 до 0,9. Приведены все возможные электрохимические реакции на катоде и аноде в растворах  $\text{CrO}_3$  в отсутствие катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и приведена потенциал-рН-диаграмма хрома.

*Щелочное бесцианистое меднение. Alkalische cyanidfreie Verkupferung. //Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2072.*

Описаны свойства и возможности щелочно-го (рН 8,5-10) бесцианистого электролита меднения на базе бисфосфоновой кислоты, используемой в качестве комплексообразователя. Этот электролит толерантен к карбонатам и нет необходимости в периодическом вымораживании электролита. Катодная плотность тока составляет 0,3-3 А/дм<sup>2</sup> и зависит от концентрации  $\text{Cu}$  (3-18 г/л). В качестве преимущества отмечено, что электролит работает в широком диапазоне рН, концентраций и температур (50-60°С). Однако скорость осаждения в этом электролите меньше, чем в цианистом, и очень трудно покрываются изделия из  $\text{Zn}$ -литья и  $\text{Al}$ . Авторы считают, что электролит на основе бисфосфоновой кислоты является как бы 1-ой генерацией электролитов, предназначенных для замены цианистых электролитов, по аналогии с цинкованием, где было 4 генерации электролитов прежде, чем удалось заменить цианистые.

*Осаждение платиново-иридиевого катализатора для топливных элементов с помощью пульсирующего тока. Platin-Iridium-Abscheidung fuer Brennstoffzellen mittels Pulse-Plating. //Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1892.*

Нанесение Pt-20%Ir-покрытия производит-

ся на поверхностно-активный носитель из частиц сажи из электролита, содержащего  $\text{Na}_2\text{IrBr}_6$  и  $\text{Na}_2\text{PtBr}_6$  в количестве от 0,1 до 5 г/л (сумма) при 75°С и плотности пульсирующего тока 10-100 А/см<sup>2</sup> с продолжительностью импульса тока 0,01-1. При этом получается мелкозернистое покрытие, которое обладает прочностью сцепления к основе в 180 Н/см после 5-ти минутного прессования при 165°С. Такой катализатор может успешно применяться в прямом метанольном топливном элементе (DMFC).

*Инструкция “EU-Altauto” устраняет трудности на рынке гальваники. EU-Altauto-Richtlinie bereinigt Market der Galvanikanbieter. //Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2108.*

Рассмотрены возможности замены очень благоприятного с коррозионной и экономической точек зрения так называемого желтого хромирования цинковых покрытий в растворах на базе  $\text{Cr(VI)}$ , использование которого запрещается с 2007 года. В качестве альтернативы рассматривался процесс толстослойного пассивирования в растворах на основе  $\text{Cr(III)}$ . Показано, что 1 литр раствора желтого хромирования стоит 6-12 центов, а альтернативного – 60 центов. К тому же рабочая температура первого составляет 20°С, а второго 50-60°. Отсюда делается вывод, что замена  $\text{Cr(VI)}$  требует новых ноу-хау и капиталов.

*Практическое опробование электролитов и ячейка Хулла. Praktische Elektrolyterprobung und Hullzellen. //Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1871.*

В конце июня 2005 года фирма “Ezne surface AG” организовала практические занятия для группы специалистов-гальваников по использованию ячейки Хулла и угловых катодов для практического опробования электролитов с целью выявления влияния различных параметров (температура, плотности тока, длительности электролиза, концентрация органических добавок) на качество покрытия и диапазон рабочих плотностей тока.

*Гальваническое покрытие никель-фосфор – альтернативный материал для покрытия изделий или для использования в микросистемной технике? Часть II. Продолжение и окончание поиска по теме в литературе и промышленности. Galvanisch-Nickel-Phosphor-alternatives Material*

zur Beschichtung von Bauteilen oder zum Einsatz in der Mikrosystemtechnik? Teil II: Weiterfuehrung und Abschluss der Literatur- und Industrierecherche. //Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1948.

Обзор, в котором приведено краткое содержание 36 опубликованных работ (а также использованы сведения из Интернета), которые посвящены электроосаждению на постоянном и пульсирующем токе Ni-P-покрытий из различных электролитов; свойствам этих покрытий в зависимости от состава электролита и режимов осаждения; осаждению композиционных Ni-P-покрытий, в которых в качестве частиц 2-ой фазы использовались: SiC, тонкодисперсный алмазный порошок, нанотрубки из углерода, NiO и порошок Co; закономерностям осаждения тройных сплавов Ni-P-X, где X – Fe, Ce, Nd, Sn, Zn; использованию Ni-P-покрытий в производстве микродеталей для микросистемной техники.

*Гальваническое покрытие никель-фосфор – альтернативный материал для покрытия изделий или для использования в микросистемной технике? Часть III. Кольцевые опыты по осаждению гальванических никель-фосфорных покрытий на микроструктуры. Galvanisch-Nickel-Phosphor-alternatives Material zur Beschichtung von Bauteilen oder zum Einsatz in der Mikrosystemtechnik? Teil II: Ringversuch zur Abscheidung von galvanisch-Nickel-Phosphor in Mikrostrukturen. //Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2224.*

Для определения пригодности того или другого электролита (их было 5), пять фирм покрывали Ni-P сплавом образцы, представляющие из себя 4-х дюймовые пластины из Si, покрытого никелем на толщину 2,5 мкм (с рисунками различной структурированности), полученные методом LIGA, из 5-ти различных электролитов. Образцы передавались фирме ИМТ, где с помощью различных приборов исследовали прочность сцепления Ni-P-покрытия с матрицей, распределение толщины покрытия, прочность на изгиб, шероховатость покрытия, его твердость и химический состав. Из пяти исследованных электролитов (какие не указаны) для использования в микросистемной технике пригодными признаны 3.

*Электролитическое осаждение и свойства циклически модулированных покрытий из сплава серебро-висмут. Elektrolytische Abscheidung und Eigenschaften von zyklisch modulierten Silber-Wismut-Legierungsueberzuegen. //Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1790.*

Изучалось влияние числа модулированных слоев (чередование слоев с повышенным содержанием висмута и чистого серебра) и общего содержания висмута в покрытии на различные физико-механические и электрические свойства самих по-

крытий в сравнении с циклически немодулированными Ag-Bi-покрытиями. Использовался электролит состава (в г/л): Ag (как KAg(CN)<sub>2</sub>) 8, Bi (как BiNO<sub>3</sub>) 18, NaOH 26, KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>\*2H<sub>2</sub>O 60. Слой, обогащенный висмутом (до 50 вес.%), осаждался при плотности тока 0,8 А/дм<sup>2</sup>, а слой из чистого серебра при 0,2 А/дм<sup>2</sup>. Показано, что такие свойства, как микротвердость, шероховатость и износостойкость мало зависят от числа слоев (в диапазоне от 5 до 50000), а значительно больше зависят от содержания висмута в слое и в покрытии. Например, износостойкость значительно увеличивается при уменьшении содержания висмута от 40 до 20 вес.%, но все равно остается меньше, чем у чистого Ag-покрытия, полученного из того же электролита (плотность тока 0,2 А/дм<sup>2</sup>).

*Царапины на хромовых покрытиях. Chromscheuerstellen. //Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2166.*

Царапины на блестящих хромовых покрытиях могут быть вызваны контактом с более твердыми материалами, например, при обдувании пылью из песка (особенно, если ветер дует со стороны пустыни Сахара). Эта кварцевая пыль имеет твердость около 1000 HV. Приведены данные по твердости хромовых покрытий, наносимых из различных электролитов: из электролита с добавкой сульфатов – 920 HV, из электролита с добавкой молочной кислоты до 1200 HV, из высокоскоростного электролита с патентованным стабилизатором без подтравливания основы до 1050 HV, из блестящего хрома из электролита с содержанием CrO<sub>3</sub> 150-250 г/л – 800 HV. Существенного повышения твердости можно добиться путем соосаждения хрома с Mo, W, Nb, Ti, Zn.

### **Химические покрытия**

*Стабилизированный органическими соединениями электролит химического никелирования. Neue Verfahren – Neue Einrichtungen. //Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2118.*

Сообщается о создании японской фирмой “Nimuden КТУ” новой генерации электролитов химического никелирования “Uyemura”. В этих электролитах в качестве стабилизаторов используются органические соединения, не содержащие тяжелых металлов (в частности, свинец), что делает этот электролит пригодным для использования после 1 июля 2006 г., то есть с того момента, когда вступает в силу запрет на использование свинца в никелевых покрытиях. Электролит обладает очень хорошей стабильностью и позволяет наносить качественные Ni-покрытия на Fe, сталь, латунь и алюминий в автоматических гальванических установках (вопросами сбыта в Европе занимается фирма “Umicore Galvanotechnik GmbH”).

*Технология нанесения износостойких покрытий. Verschleisschutztechnologien. // Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1844.*

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на семинаре фирмы “Enthone GmbH” 21 апреля 2005 г. в г. Ulm, и посвященных: росту потребления никеля для целей химического никелирования в ближайшие 5 лет с 1750 до 1950 тонн ежегодно; хрома для целей твердого хромирования до 19200 тонн ежегодно; способу осаждения сплава Cr-Mo из электролитов на основе хромовой кислоты по технологии “Ankor 1199”; процессу химического никелирования “ENfinite 12”, позволяющего увеличить долговечность раствора до 20 МТО (1 МТО – это первоначальное количество никеля в растворе) и улучшить локальное распределение фосфора в слое и др.

### **Обработка поверхности**

*Основы гальванотехники и электрохимии. Grundlagen der Galvanotechnik und Elektrochemie. // Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1884.*

Центр по технике обработки поверхности в Швабиш-Гмюнде (Z.O.G.) с 18 по 20 мая 2005 года проводил семинар для работников гальванических предприятий и лаборантов с целью повышения их квалификации. Группе из 28 человек были прочитаны лекции по механической и химической обработке поверхности перед нанесением гальванических покрытий, особенностям гальванического осаждения меди, никеля, хрома, цинка и олова из различных электролитов, анализ электролитов и испытание покрытий.

*Техника обработки поверхности, ориентированная на будущее. Oberflächentechnik zukunftsorientiert. // Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2250.*

Отмечено, что в Германии под транспортные нужды затрачивается 15 м<sup>2</sup>/сек поверхности земли. На выставке, организованной немецким музеем в Берлине (DTMB) 17 марта 2005 года под девизом «Идем в глубину», были представлены экспонаты, которые характеризуют использование глубинных сооружений от античности до современности для водоснабжения, транспортных нужд и для теплоснабжения. При этом перед техникой обработки поверхности возникают проблемы, связанные со специфическими условиями работы оборудования в глубине (коррозионная стойкость, твердость, износостойкость и др.).

### **Оборудование**

*Промышленная очистительная техника: новые перспективы и интересные решения. Industrielle Reinigungstechnik: Neue Trends und interessante Entwicklungen. // Galvanotechnik. –2005. –96, No9. –2164.*

Описана сфера деятельности фирмы “Duerr

Escoclean GmbH”, которая совместно с другими фирмами разрабатывает и изготавливает очистительные установки, работающие как с водными, так и с неводными растворителями. Приведены параметры установки “Universal 81 W” (совместно с фирмой “Zestren”), которая работает на водной основе с высоким уровнем очистки (поверхностное натяжение очищенных изделий менее 50 мНм), а также установки, в которой используется комбинированный способ очистки как в водной среде, так и в органических растворителях (по принципу «равное растворяет равное»), позволяющий удалять с поверхности изделия любые виды загрязнений.

*Системы постоянного тока для современной гальванотехники. Gleichstromsysteme fuer die moderne Galvanotechnik. // Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1803.*

Дано подробное теоретическое описание трех классических приборов для выпрямления тока – регулируемый трансформатор, тиристорная техника и переключательная сетевая техника с различными видами охлаждения. Рекомендовано использовать следующие выпрямители для различных процессов: анодирование алюминия – тиристорная техника с водяным или масляным охлаждением без сглаживания, электролитическое полирование – то же самое, барабанные установки цинкования – тиристор с масляным охлаждением без сглаживания, печатные платы – сетевая переключательная техника с воздушным или водяным охлаждением или обычный выпрямитель, твердое хромирование – водноохлаждаемый тиристор с хорошим сглаживанием, установки для покрытия лент (Reel-to-Reel) – охлаждаемый воздухом сетевой переключатель с хорошим сглаживанием.

### **Нанотехнологии**

*Нанотехнология открывает новые перспективы в автомобилестроении. Nanotechnologie eroeffnet neue Perspektiven fuer die Automobilindustrie. // Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1848.*

Отмечено, что в настоящее время в автомобилестроении нанотехнология успешно применяется при лакировании, нанесении различных покрытий, изготовлении катализаторов для очистки выхлопных газов и катализаторов для топливных элементов. Уже к 2015 году поле применения нанотехнологии в автомобилестроении расширится на 70% и это принесет прибыль в 6,46 тыс. долларов. Применение наноматериалов при обработке изделий из Al и Mg позволит снизить вес автомобилей на 25%.

*Nanogate – покрытия для промышленного применения. Nanogate – Beschichtungen fuer den industriellen Einsatz. // Galvanotechnik. –2005. –96, No8. –1916.*

Нанотехнология фирмы NCS (Nanogate

Coating Systems GmbH) позволяет резко улучшить коррозионную стойкость покрытий (например, из твердого хрома) за счет создания наноструктур на поверхности, а также при обработке изделий из стекла, керамики и металлов. Технология фирмы полностью ориентирована на мировой рынок и ее ежегодный прирост продукции составляет 40%.

*Выдающиеся перспективы нанотехнологии в области обработки поверхности. Nanotechnologie in der Oberflächentechnik mit hervorragenden Perspektiven. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No9. – 2123.*

На конференции по нанотехнологии “Nanosurface-industrielle Oberflächentechnik” (19 июля 2005 г., Гессен) были прочитаны и обсуждены доклады по следующим темам: состоянию рынка нанотехнологий (ежегодный рост 14%), нанотехнология в технике обработки поверхности на средних предприятиях, стратегия обучения нанотехнологии в высших школах, контроль качества поверхности, примеры использования нанотехнологии в измерительной технике и др.

#### **Общие вопросы**

*25 лет мембранной технологии фирмы OSMO GmbH. 25 Jahre Membrantechnologie bei der OSMO GmbH. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No9. – 2190.*

Описана сфера деятельности фирмы “OSMO Membrane Systems GmbH”, которая за 25 лет работы произвела и смонтировала более 700 мембранных установок для микро-, ультра- и нано-фильтрации, с использованием обратного осмоса и электрохимических мембранных установок (электролиз, мембранный электролиз, диффузионный диализ). Изделия фирмы широко используются в химии, фармацевтике, металлообработке, в производстве и переработке бумаги, гальванотехнике и приготовлении воды для нагревательных котлов и питьевой воды.

*Surfacts – международная выставка техники обработки поверхности. Surfacts – internationale Fachmesse fuer Oberflächentechnik. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No9. – 2173.*

На выставке “Surfacts”, организованной ZVO (центральный союз специалистов по обработке поверхности), которая состоялась 4–6 октября 2005 года в г. Карлсруэ, были представлены экспонаты по следующим разделам: функциональная и декоративная гальванотехника, механические, химические и термические методы обработки поверхности, тонкослойные покрытия, плазменная техника, порошковые покрытия, нанотехнология, нанесение металлических покрытий на пластмассы, электрополирование, замена Cr(VI) в процессах пассивирования покрытий из сплавов Zn, химическое никелирование для автомобиле- и авиастроения, техника для реализации вышеуказанных процессов и др.

*Одинаковый продукт «Degussa Rhodium» теперь именуется «Umicore Rhoduna». Gleiches Produkt – neuer Name Degussa Rhodium jetzt Umicore Rhoduna. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No9. – 2169.*

В связи с переименованием фирмы “Degussa” в фирму “Umicore Galvanotechnik GmbH” разработанный ранее электролит родирования “Degussa Rhodium” переименован в “Umicore Rhoduna”, что является синонимом электролита высшего класса. Одновременно изменилась и упаковка компонентов электролита. Теперь крышки на бутылках имеют зеленый цвет.

*Автомобиль и гальванотехника в Германии? «Куда идете?» Automobil und Galvanotechnik in Deutschland: Quo vadis? // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No9. – 2174.*

Перспективы развития гальванотехники в Германии в области автомобилестроения будут обсуждаться одновременно и взаимосвязано на дне автомобиля в Штутгарте (24 ноября 2005 г.) и дне поставщиков автомобилей в Баден-Вюрттемберге (23 ноября 2005 г.). Европейская политика в области регенерации старых автомобилей и в области химикатов, а также процессы глобализации требуют от гальванотехников искать нетрадиционные пути улучшения гальванических процессов и качества гальванических покрытий, особенно, в области противокоррозионной защиты и декоративного оформления изделий автомобильной промышленности.

*Siemens модернизирует линии оловянирования для Corus. Siemens modernisiert Verzinnungslinien von Corus. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No8. – 1899.*

Согласно соглашению с группой “Corus Group” (3-ий в Европе производитель стали и алюминия) компания “Siemens AG” до конца 2005 года модернизирует 2 линии оловянирования. При модернизации будет заменено 172 привода на более экономичные, а также источники постоянного тока. Обе линии будут автоматизированы на базе концепции Siroll PL.

*Северогерманский день гальванотехники. Norddeutscher Galvanotag. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No9. – 2130.*

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на северогерманском дне гальванотехники (12 мая 2005 г., Изернхаген) и посвященных замене паяемых Pb-Sn-покрытий на чистые Sn-покрытия и покрытия сплавом Sn-Ag-Cu, использованию растворов травления с ингибиторами для травления высокопрочных сталей (около 1500 н/мм<sup>2</sup>) и последующей термообработки с целью недопущения возникновения водородной хрупкости, ренессансу таких классических комплексообразователей, как цианиды, карбоксилаты, EDTA, полиамины, в связи с появлением новых технологий обезвреживания сточных вод и др.





**Четвертое международное научно-практическое совещание на базе ООО «Гранит-М»**

ООО «Гранит-М» 9-10 ноября 2005 года провело четвертое научно-практическое совещание «Современное гальваническое оборудование производства ООО «Гранит-М», технологические процессы нанесения гальванических покрытий».

Совещание вызвало интерес со стороны промышленных предприятий России и стран СНГ. Его участниками стали более 120 специалистов из около 70 предприятий.

В первый день работы были заслушаны доклады и сообщения по тематике совещания.

Современное состояние и перспективы развития гальванотехники в России и за рубежом были отражены в докладе д.х.н., профессора, заведующего кафедрой РХТУ им. Д.И.Менделеева Кудрявцева В.Н. (г. Москва), дан сравнительный анализ технологических, экологических и экономических особенностей различных типов электролитов цинкования в докладе д.х.н., профессора РХТУ им. Д.И.Менделеева Харламова В.И., специалисты ООО «Гранит-М» доложили о новых и перспективных разработках в области гальванотехники.

Очень широко были представлены на совещании технологические организации:

- ЗАО «Хемета» г. Вильнюс с докладом о новейших процессах пассивирования цинковых покрытий;

- ООО НПП «Экомет» г. Москва с докладом о технологических процессах фирмы;

- НПП «СЭМ.М» г. Москва с докладом о перспективных гальвано-химических технологиях обработки металлов;

- ООО «Компания «Сонис» г. Москва с докладами о технологии «Травивек» и о повышении эффективности гальвано-химических производств на основе внедрения современных технологий фирм «Коламбия Кемикал» и «ЭПИ».

Участниками совещания были заслушаны доклады о современных средствах автоматизации оборудования гальванических линий (ЗАО «МИКО» г. Тамбов), прецизионном техно-химическом оборудовании ОАО «НИИ-ТОП» для радиоэлектроники (г. Н.Новгород), очистке газовоздушных выбросов и водных стоков промышленных предприятий с использованием волокнистых сорбентов ВИОН (ООО «ВИОН» г. Москва), экологической и экономической эффективности технологических решениях при организации и реконструкции гальвано-химических производств и очистных сооружений промышленных сточных вод (предприятие «Радан» г. Санкт-Петербург), ультразвуковом оборудовании и технологии очистки поверхностей деталей перед нанесением покрытий (ВНИИТВЧ им. В.П. Вологодина, г. Санкт-Петербург), опыте использования тепловых производств (ОАО «Институт «Гипроникель», г. Санкт-Петербург), новых разработках фирмы «Вектор-АТ» (г. Москва). Были представлены современные приборы неразрушающего контроля гальванических покрытий ООО «Интрон-Плюс» (г. Москва). Гальваническое оборудование фирмы «Galvour» Швеция, опыт сотрудничества фирмы «Galvour» и ООО «Гранит-М» были представлены в докладе представителя фирмы в г. Москве, к.т.н., Плетенева С.С.

Многие участники совещания выступили с дополнительными сообщениями.

Во второй день было организовано посещение ООО «Гранит-М» в г. Уварово, Тамбовской области.

Участники совещания имели возможность ознакомиться с полным спектром гальванического оборудования, выпускаемого предприятием: гальванические ванны ручного обслуживания для различных процессов; колокольные ванны погружного и наливного типов; установки покрытия деталей в барабанах; барабаны гальванические, в т.ч. переносные; фрагменты сборных воздухопроводов; различное емкостное оборудование и автооператоры.

Из сложного гальванического оборудования была представлена механизированная линия травления деталей на подвесках с комплексом оборудования по обезвреживанию сточных вод с замкнутым водооборотом.

Работа совещания завершилась проведением круглого стола.

Г.Б.Барк