

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №2 за 2006 год

Электроосаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2004-2005 гг. <i>Елинек Т.В.</i>
Экология	<p>Очистка сточных вод гальванических цехов от аммонийного азота. <i>Перельгин Ю.П., Зуева Т.В., Зорькина О.В.</i></p> <p>Вентиляция цехов обработки поверхности и сокращение вредных газообразных выбросов в воздушную среду производственных помещений и в атмосферу (Часть II). <i>Ребишунг Жан Клод, Симонов Е.Л.</i></p> <p>Мембранная очистка сточных вод гальванических производств. <i>Хараев Г.И., Хантургаева Г.И., Захаров С.Л.</i></p>
Ответы на вопросы читателей	<p>Дополнение к ответу на вопрос читателей, опубликованному в настоящем журнале, том VIII, №4, с.55-59 «О поведении анодов в электролитах цинкования». <i>Окулов В.В.</i></p> <p>Предъявляются ли специальные требования к источникам тока, применяемым при хромировании? <i>Кудрявцев В.Н., Ким В.Е.</i></p>
Производственный опыт	7,5-летний опыт локальной очистки промывных вод от процессов цианистого меднения и цианистого кадмирования на «ВАРЗ-400», г.Москва
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов
Хроника	3-я Международная специализированная выставка и конференция ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

**Успехи гальванотехники\***  
**Обзор мировой специальной литературы  
за 2004-2005 годы**

**Елинек Т.В.**

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the  
International Literature 2004-2005**

**Jelinek T.V., Steinheim a.d. Murr**

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung  
der internationalen Fachliteratur 2004-2005**

**Jelinek T.W., Steinheim a.d. Murr**

Обзор специальной литературы позволяет получить общую картину развития гальванотехники и сравнить ее по одинаковым критериям с картиной прошлых лет. За рассматриваемый период времени мы имеем очевидное усиление положительных тенденций в развитии гальванотехники.

Особое продвижение наблюдается в технически важных областях, где необходимо решать все умножающиеся проблемы в области оборудования и разрабатывать новые гальванические процессы с конкретными целями. При этом необходимо изучать свойства новых покрытий и их комбинаций, модифицировать их и доводить до практики. Развитие в этом направлении инициирует как проведение совместных работ различного типа, так и исследования в фундаментальной области.

Положительные тенденции наблюдаются также в области разработки гальванических процессов, которые до сих пор не были представлены на рынке и за счет которых можно расширить рынок гальванотехники, о чем свидетельствует ряд публикаций.

Много публикаций посвящено методам практической реализации новых разработок, качеству продукции и решению задач, близких к конкретному потребителю.

В некоторых публикациях косвенно указывается на то, что часть экономических затруднений связана с перспективой глобализации. Особенно остро эта проблема касается США, где наблюдается отток производителей автомобилей и их поставщиков в Китай [630, 785]. В докладе, представленном в сенат США [504], указано, что гальваничес-

ких производств в NAFTA – государствах (США, Канада, Мексика) в 2004 году стало на 75% меньше, чем в 2000 году, число сотрудников сократилось на 36%, а оборот химикатов на 18%. Меньше пострадали маленькие предприятия, больше – крупные предприятия и еще не оценены потери в области ноу-хау [593]. Чтобы пережить это явление, гальваники должны открывать новые рынки, разрабатывать новые технологии и расширять экспорт в Китай готовой продукции [442, 781].

В предстоящем обзоре использовались материалы 42 специализированных журналов: 24 из них издаются на немецком языке, 7 – на английском, 5 – на русском, 4 – на французском и 2 – на польском. Собственно, гальваническому осаждению металлов посвящены материалы 6 журналов, технике обработки поверхности – 15 журналов. Остальные статьи по технике обработки поверхности цитировались из журналов, которые специализируются в других областях.

**1. Наиболее важные проблемы**

Наиболее важные проблемы в отрасли связаны прежде всего с разработкой покрытий с нужными свойствами, а также с производством продукции и менеджментом.

**1.1. Инновации. Новизна. Нанотехника**

Хотя использование нанотехнологии в гальванотехнике пользуется повышенным интересом уже в течение нескольких лет, тем не менее за последний год был разработан ряд новых решений, прежде всего в области свойств покрытий, позволяющих значительно расширить диапазон применения таких покрытий и включить их в общее понятие «инновация».

Значительное влияние на свойства гальванических покрытий оказывает диспергирование в матрице покрытия наночастиц размером от 30 до

---

\* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2006, №1, с.69-93.

500 нм. При равномерном распределении наночастиц по границам зерен можно значительно улучшить коррозионную стойкость гальванических покрытий [61]. С помощью наночастиц можно осаждать покрытия с антиотражающей, антифрикционной и самоочищающейся поверхностью [103], а также изготавливать регулировочные шайбы и термоустойчивые изделия для автомобилей [276]. Особенно пригодны в качестве наночастиц частицы из золота, которые не окисляются и не обладают магнитными свойствами. Диспергированные в Ag-покрытиях органические и неорганические наночастицы решают проблему их потускнения [62]. Наночастицы алмаза улучшают трибологические свойства покрытий [172]. С помощью диспергирования наночастиц в покрытии можно изменять его твердость, смазывающую способность и другие свойства [687]. Специальные методы испытания покрытий с наночастицами разработаны в [465]. В [685] высказана мысль, что композиционные нанопокрывания могут рассматриваться в будущем как перспективный материал.

Для получения наноразмерных частиц часто используют электрохимические методы. Наночастицы Ag можно получать с помощью пульсирующего тока, а наночастицы Pd из разбавленных электролитов [93]. Преимуществом электрохимических методов является возможность наносить эти частицы прямо из электролита на изделия [95, 173, 347]. Интересные возможности появляются при получении анодных оксидных пленок на Al. С их помощью можно не только получать наночастицы Ni для магнитных нанопроволок или наночастицы Pb для свинцовых проволок, но и наночастицы из пластмасс [274].

В органических покрытиях наноструктуры можно получать прямо путем нанесения на их поверхность соответствующих молекулярных структур. При этом значительно улучшается пластичность, антибактериальные свойства и химическая стойкость [214, 216, 220, 427, 640]. Органические и неорганические наноструктуры, произведенные золь-гель-способом обладают повышенной коррозионной стойкостью и к тому же могут быть использованы в пластмассовых фольгах, которые нужно часто отклеивать и приклеивать (например, в такси или полицейских автомобилях) [354, 611]. Встраивание дисперсных частиц в лаковые покрытия приводит к повышению стойкости последних к царапанию и коррозионной и химической стойкости [290].

Эмалевые покрытия с включенными наночастицами из SiO<sub>2</sub> отверждаются при более низких температурах и поэтому могут наноситься на Al [64]. Покрытия с наноразмерными частицами AlTiN значительно улучшают износостойкость инструментов [659]. Наночастицы, окрашивающиеся

под действием УФ-излучения, используются для медицинских исследований [26].

К интересным решениям относится использование «ударного» никеля, наносимого из сульфатного электролита для улучшения сцепления гальванических покрытий с Ti и Al после цинкатной обработки [113]. Для решения будущих проблем в области использования низкотемпературных топливных элементов в автомобилях гальванотехника будет играть значительную роль, например, при нанесении катализаторных металлов или сплавов на диффузионные мембраны с применением пульсирующего тока [718]. Широкий потенциал применения гальванотехника имеет в области получения электропроводящих полимеров, которые подобно металлам могут гальванически осаждаться и использоваться в коммутирующих электрических цепях [717].

В связи с запретом использования хроматных защитных слоев среди гальванотехников усиливается беспокойство, связанное с возможностью запрета стандартных процессов хромирования. В связи с этим усиливаются исследования, направленные на замену хрома напыляемой металлокерамикой, гальваническим нанесением нано-кобальта или никелевых сплавов [262, 628, 565, 680, 712], а также напылением керамических покрытий типа WC-Co или WC-Cr-Ni [105]. Возможность использования вместо хромовых покрытий никелевых сплавов с малым содержанием Cr и композиционных покрытий изучалась в [457, 459]. Возникшая проблема должна решаться быстро, поскольку в Европе около 2000 предприятий занимаются твердым хромированием и убытки от запрета хромирования во всех отраслях промышленности едва ли можно подсчитать [263].

Упорная дискуссия развернулась в гальванотехнике по поводу возможной замены цианистых электролитов на нецианистые [374]. В [403] указано, что, если бы в гальванотехнике вручали премию подобную премии Оскар в кино, то ее получили бы покрытия из Cu, Ni, Ag и Au (24 карата).

#### **1.2. Ориентирование на покупателя, маркетинг, менеджмент**

Хотя гальванотехника в сравнении с большими отраслями промышленности состоит в основном из малых и средних предприятий, ее проблемы такие же, как и у больших предприятий. Крупные предприятия – поставщики продукции на рынок ориентированы исключительно на получение прибыли и поэтому, как правило, имеют собственную гальванику. В связи с этим многие публикации в современных журналах информационно ориентированы на эти предприятия, а не на, собственно, гальванические предприятия.

Конкуренция в современной гальванотехнике идет в основном по линии увеличения производства продукции. Поэтому весь менеджмент направлен на разработку стратегии увеличения производительности, уменьшения себестоимости и оптимизации производственных процессов. Особенно это ощущается в области цинкования [753]. Цель же менеджмента должна состоять в повышении конкурентоспособности не только за счет увеличения производства, но и за счет таких нематериальных вещей, как патенты, информация [318], совместные работы с различными исследовательскими институтами [409]. Все это должно приводить к повышению доходности [443] и кредитоспособности [154].

К дальнейшим задачам менеджмента относится развитие маркетинга с целью повышения активности промышленных производств [157]. В рамках ориентирования на покупателя необходимо улучшать сервис [541], а также другие новые формы обслуживания покупателей [475, 751]. Калькуляция должна решать текущие задачи с учетом изменения, например, цен на энергию [478, 785]. Повышение квалификации сотрудников также должна быть актуальной задачей [238, 788].

Решение многих вышеперечисленных задач значительно облегчается с помощью программных продуктов [325]. Разрабатываемые программные продукты, как правило, имеют дополнительные программы, связанные с информацией о покупательском спросе или интересе [282]. Подобные программы для порошкового лакирования и анодного оксидирования приведены в [476].

В распоряжении менеджеров имеются также многочисленные стандарты для различных областей [75, 142, 502, 562, 711], а также обзор [238].

## **2. Применение гальванических и других покрытий**

### **2.1. Техника обработки поверхности в автомобилестроении**

Важнейшей проблемой для автомобилестроителей является снижение расхода топлива. С этой целью проводятся работы по уменьшению веса автомобилей за счет использования в конструкции изделий из Al, нержавеющей стали, упрочненных пластмасс и из материала "Recyclat" [149], а также новых процессов в области обработки поверхности. Наряду с новыми методами предварительной обработки поверхности [84, 240, 244] в [401] разработан способ нанесения многослойных покрытий Cu/Ni/Cr, в состав которых входит 4 слоя Ni с различными свойствами с целью увеличения коррозионной стойкости и пластичности этой системы покрытий. Детали из высокопрочной стали в [348] предложено покрывать «жемчужным» никелем с тем, чтобы они были похожи на Al. Чтобы увели-

чить использование декоративных покрытий из Cu/Ni/Cr, в США для рекламы используют даже школьные тетради [689].

Качество моторов можно улучшить с помощью гальванических покрытий [743]. В [664] разработаны новые покрытия на базе сплава Pb-Cu-Sn для подшипников скольжения, а также покрытия, не содержащие Pb. Для повышения равномерности распределения твердых хромовых покрытий по внутренней поверхности Al-цилиндров в [94] описан новый метод, основанный на протоке электролита внутри цилиндра.

Как показали исследования американских авиастроителей [683], от кадмиевых покрытий и хромирования в растворах на базе Cr(VI) еще рано отказываться. Цинковые покрытия, хромированные в растворах на основе Cr(VI), обходятся значительно дешевле, чем обработанные в растворах в отсутствие Cr(VI), при одинаковом качестве [748]. Существуют проблемы и при нанесении цинковых покрытий «горячим» способом на изделия из высокопрочных сталей. Поскольку оксиды, образуемые различными легирующими компонентами стали, травятся с различными скоростями, то это приводит к изменению химического состава самих покрытий [349].

В автомобильном секторе интенсифицируются работы с органическими покрытиями, хотя считается, что в будущем процесс лакирования будет заменен процессом приклеивания готовых лаковых пленок [299]. В [58] изучено влияние связующих и пигментов на декоративные и коррозионно-защитные свойства лаковых покрытий, а в [641, 697] предложено использовать самозалечивающиеся нано-лаки. Большой интерес в автомобилестроении проявляется к модным окраскам. В будущем в моде будет цвет серебра [28]. В [768] рекомендуется получать «пластмассовую» поверхность на внутренней поверхности изделий с помощью УФ-отвержденных лаков с «благородной внешностью».

В [283] описаны так называемые «производственные модели» для быстрого внедрения новых процессов в практику или при переводе лакировального производства в другое место [57]. Рационализация и оптимизация плановых ремонтов лакировальной техники приведена в [124, 139]. Новые лакировальные установки описаны в [641], контроль качества покрытий с помощью движущейся камеры, управляемой роботом, в [418], а новые способы уплотнения щелей и трещин в [771].

### **2.2. Техника обработки поверхности в электронике, медицине и других областях**

Много публикаций посвящено проблеме создания паяемых покрытий в электронике, не содержащих Pb.

Для замены Sn-Pb-покрытий в [15, 174, 430] исследовались покрытия из чистого олова, а в [309, 364] рекомендовано использовать покрытия из сплавов Sn-Ag или Sn-Ag-Cu. Усиленное использование олова в промышленности в настоящее время сдерживается недостаточным его количеством и это будет продолжаться еще по меньшей мере 2 года [308]. При использовании покрытий без свинца в микропаеваемых соединениях (паяльные места в виде "bump"-шишек) в [648] рекомендовано применять подслой из никеля, чтобы не допустить нежелательных реакций с металлическими вводами. Вместо Pb-содержащих покрытий в [145] предложено использовать двухслойное покрытие, состоящее из слоя Pd-Co толщиной 75 нм и Au толщиной 25-50 нм. Гальванотехники при производстве электропроводящих лент должны информировать покупателя об их свойствах [587].

Для защиты солнечных элементов от видимой части солнечного света в [116] использовались микрореплицированная (с повторяющимся рисунком) пластмассовая поверхность с селективно нанесенным Ni-покрытием с помощью литографического метода. Такая поверхность пропускает только диффузную часть солнечного света и отражает видимую часть. На примере изготовления микрозубчатых колесиков в [117] было показано, что при гальванопластическом изготовлении микроизделий наиболее высокого отношения площади основания к высоте можно достичь, если использовать не электропроводящую первичную форму, а электропроводный субстрат с нанесенным на него неэлектропроводным пластмассовым покрытием. В [12] было показано, что при гальванопластическом изготовлении микроизделий лучше использовать сплав Ni-P, чем чистый Ni. Процессы металлизации подробно освещены в обзоре [227].

В медицинской технике электрохимически нанесенный слой из гидроксилapatита на костные имплантанты показывает хорошую биосовместимость [11]. Для повышения износостойкости коленных и бедренных имплантантов, изготовленных из сплавов Ti, необходимо имплантировать в сплав Ti азот, углерод или благородные металлы [194, 761]. Биосовместимость покрытий улучшается, если их подвергнуть анодному оксидированию и анодному окрашиванию [272]. Для терапии рака легких в [674] использовали воздухоподводящие трубки, покрытые радиоактивным Re.

С помощью золь-гель-способа, анодирования или пламенной обработки на медицинские изделия из Ti, Nb и других металлов наносят покрытия, служащие для передачи сигнала от металла к ткани организма [684].

В области гальванопластики в [59] оптимизирован процесс изготовления полых украшений,

а в [14] разработан электролит золочения для медицинской техники. Точность размеров ячеек шрифта при гравировании толстых медных покрытий на цилиндрах глубокой печати повышается, если использовать алмазные инструменты [192]. С помощью гравировочного лазера (Laser-Etching) можно наносить тонкие линии на трехмерные детали [293], а также улучшить трибологические свойства поверхности [411].

При изготовлении изделий из огнеупорного материала и нанесении покрытий из тугоплавких веществ в [118] использовали индуктивное плазменное распыление; плазменная обработка повышает «гладкость» поверхности проволоки [481]. Для экранирования от нейтронов в ядерной технике, согласно [469], используют гальванические композиционные покрытия на основе никеля.

При монтажных работах точность подгонки изделий можно оптимизировать, если на их поверхность наносить порошкообразный сплав Ni-Ti, обладающий памятью формы [19]. Уплотнение можно улучшить с помощью магнитных частиц, наносимых на поверхность ткани в присутствии ПАВ [29].

Покрытия из алмазоподобного углерода, наносимые методом CVD (осаждение из газовой фазы), обладают лучшими антифрикционными свойствами, чем графит [35]. В электрохимии из этого материала производят электроды, работающие в широкой области потенциалов [287]. DLC-покрытия повышают срок службы подшипников [540]. Алмазные покрытия, получаемые методом CVD на обрабатываемых инструментах, используются для обработки не только графита, но и алюминия [285]. Детекторный материал для определения местонахождения боевых отравляющих веществ состоит из алмазного покрытия, нанесенного методом CVD, с соответствующими DNS-молекулами на его поверхности [286].

Жаростойкие и коррозионно-стойкие многослойные покрытия из слоев никеля и алюминия на лопатках турбин получают при электролитическом осаждении из расплавов и последующем диффузионном отжиге [404]. Универсальные сверла для всех технически важных металлов покрыты слоем TiAlCN с помощью метода вакуумного напыления (PVD) [696].

### **3. Предварительная обработка**

#### **3.1. Очистка и обезжиривание. Электролитическое полирование**

В недавнем прошлом, в связи с запретом на использование хлорированных углеводородов, очистка (обезжиривание) в подавляющем случае осуществлялась в водных растворах. Однако уже несколько лет назад эта тенденция была скорректирована и для очистки изделий вновь стали использоваться хлорированные и нехлорированные

углеводороды и поэтому в распоряжении производителей появилось много разнообразных методов очистки и увеличились возможности в области выбора метода в каждом конкретном случае [1, 4, 158, 169, 243, 505, 511, 594, 602, 720, 722]. Под обозначением "Cleantool" в Европейском банке данных имеется описание всех известных очистителей и методов очистки [605].

В ряде случаев хорошие результаты получаются в результате комбинации различных очистителей в составе очищающего раствора или комбинации разных методов очистки в сочетании с оптимальным движением изделия [363, 445, 507, 603, 607, 632].

Для очистки от масла поверхности штампованных или изогнутых изделий в [6] использовали перхлорэтилен и вакуумную установку, поскольку водные очистители в таких случаях непригодны. Для глубокой очистки от смазочных масел перед нанесением покрытий методами PVD или CVD сначала на первом этапе удаляются полярные загрязнения с помощью паров органического растворителя, а затем солевые загрязнения в водном очистителе [76, 164]. Вкладыши подшипников можно очищать в водных очистителях, если они разъединены [85]. Изделия из алюминия, в которых имеются труднодоступные отверстия, необходимо обрабатывать в качающейся емкости при одновременном вращении струйных сопел [160, 721] или использовать УЗ-колебания [608]. В установке для обезжиривания изделий с помощью жидкого  $\text{CO}_2$  должен быть блок регенерации очистителя [379].

Интенсивно ведутся работы по улучшению методов очистки, в частности, по замене хлорированных углеводородов на метилпирролидон в [444], спирты в [569], азеотропную смесь различных растворителей в [506, 508]. При очистке вручную можно использовать биологические растворители, которые не обязательно регистрировать [570].

В [77] установлено, что расход очистителя в ваннах очистки (обезжиривания) составляет  $11 \pm 6$  мг, а в ваннах активирования  $1-2 \pm 0,2$  мг на каждый обработанный квадратный метр поверхности при уносе  $275 \text{ мл/м}^2$ . При сушке изделий с целью быстрого удаления остатков воды с поверхности лучше всего использовать вихревой поток сухого воздуха [212, 280, 510]. В [660] разработаны очистители для изделий из алюминия и магния.

В автомобильной промышленности оценка чистоты поверхности осуществляется с помощью стандартизованных экстракционных методов [572], а также других методов, которые к тому же могут помочь установить причины неблагоприятных результатов [249]. Очистительной способностью раствора очистителя (обезжиривающего раствора) легко управлять с помощью изменения концентрации смачивателя [434].

Отдельные статьи посвящены электролитическому полированию. Методы травления и полирования изделий из титана описаны в обзорах [86, 242, 509], из Au и других благородных металлов в [247, 384], а из углеродных сталей в [248]. При скорости снятия металла в пределах  $0,5-2 \text{ мкм/мин}$  можно удалять и заусенцы [320]. Изменения в решетке при «длительной зачистке» и сглаживании можно снизить, если сначала оксидировать поверхность, а потом стравливать оксидный слой [81]. Структурные дефекты, например, волнистость, часто связаны с неравномерностью транспорта вещества и поэтому их можно устранить оптимизацией потока вещества [319]. В полировальных растворах необходимо заменить  $\text{HNO}_3$  и щавелевую кислоту с тем, чтобы предотвратить образование нитрозных газов [446]. В [719] пучки полосок из сплава Fe-Co-V для роторов электромоторов обрабатывали электролитически. Процессы химического и электрохимического травления вызывают все больший интерес [111]. В [156] предложено использовать травление перед нанесением резинового слоя (прорезинивание) на поверхность металла.

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

Большая часть публикаций на эту тему связана со струйной обработкой поверхности. Это объясняется многочисленными эффектами, возникающими при взаимодействии обрабатываемой поверхности и потоком частиц [251]. При облучении возникают 34 технических эффекта от воздействия струи, интенсивность которых с помощью программы [663] можно варьировать с целью достижения необходимого эффекта обработки.

В качестве «облучающего» средства используются стеклянные шарики для кондиционирования поверхности перед лакированием [5, 7], а гранулы из замороженного  $\text{CO}_2$  – для обработки не твердых поверхностей [83, 170, 448]. Особенно хороший эффект получается при комбинировании механического способа воздействия с помощью частиц и с помощью водной струи высокого давления [239, 662]. Чтобы достигать различных эффектов в [415] смешивали различные облучающие средства. В [161] струйную обработку поверхности проводили перед порошковым лакированием, а в [163] перед горячим цинкованием с целью достижения определенной степени шероховатости. Лазерная очистка выполняет все требования по очистке тормозных колодок перед нанесением фрикционных покрытий [251].

Стандартные способы струйной обработки такие, как обработка в открытом пространстве и в кабинах, автоматическая обработки и с переносным аппаратом описаны в [381] применительно к решению конкретных задач.

Простой процесс струйной обработки может быть пригоден для использования в автоматизи-

рованных и прецизионных технологиях, если с его помощью можно удалять оксидные слои с поверхности изделий (например, в ракете Arian) [78]. Маленькие изделия обрабатываются в барабанах, в которых облучающее средство излучает сразу во многих направлениях [162]. Для моделирования процесса воздействия обрабатывающих частиц на сложные трехмерные ЗД-детали в [171, 659] разработана графическая САД-программа, которая служит для оптимизации работы соответствующих установок. Установки с безэмиссионной технологией могут быть включены в общую линию производства продукции, если обрабатывающее средство выполняет свои функции не под давлением, а с использованием вакуума [321] или при других условиях [604]. В струйной установке в [658] использовали робот.

Маленькие и точные по размерам детали можно сглаживать или скруглять с помощью различных методов шлифовки или их комбинаций [167]. Цилиндрические вибраторы, сушители и центрифуги могут системно решить многие проблемы [380]. Если применять вибрационную гладкую шлифовку в комбинации с оксидирующими химикатами, используемыми как микрообработка поверхности, то после образования оксидного слоя и его снятия образуется очень стойкая к истиранию поверхность [382].

Для одновременного скругления кантов и сглаживания остальной поверхности в [383] использовалась установка Turbo-Abrasive-Machining, в которой изделие обрабатывается в висячем положении, вращаясь или вибрируя в слое обрабатывающего порошка. Для удаления окалины с проволок в [79] использовали обработку с изгибающими нагрузками вместо травления, в [449] описаны дефекты, возникающие при полировании, в [659] – при шлифовании, в [80] – установка для снятия заусенцев с больших изделий, а в [82, 168] – то же самое, но с использованием щеток.

### **3.3. Предобработка поверхности пластмасс**

Проблемы, возникающие при нанесении металлических и лаковых покрытий на пластмассы, описаны в [580]. После обработки поверхности пластмасс в коронном разряде на ней обнаруживаются пероксиды и такие продукты, как альдегиды и кетоновые кислоты [322]. Для обработки поверхности пластмасс перед склеиванием в плазме низкого давления в [119, 571] использовали специальную камеру. Микроструктурирование с последующей бессточковой металлизацией дает возможность наносить на поверхность пластмасс металлические покрытия без химической обработки [726]. Сцепление клея к стеклянной поверхности значительно улучшается, если предварительно на стекло нанести силиконовый слой пиролитическим методом [724, 765]. Применение микроплазмы для обработки поверх-

ности пластмасс экономнее, чем травление [725].

Антистатическая обработка пластмасс значительно облегчается, если предварительно с ее поверхности удалить пыль с помощью ионизированного воздуха [250]. Видимые дефекты, такие, как «полосы течения» или усадочные раковины можно замазывать специальным составом [291].

## **4. Гальваническое осаждение металлов**

### **4.1. Общее**

Продвижение в новые области применения и повышающиеся требования к качеству продукции являются основными причинами увеличения количества фундаментальных работ, а также роста числа публикаций по принципиальным вопросам. Особенно интересными являются работы, посвященные изучению зависимостей между параметрами осаждения и свойствами покрытий.

В [13] установлено, что структура металлических покрытий и покрытий сплавами зависит от времени задержки атома в так называемом «полукристалле» перед его встраиванием в покрытие. Кинетика осаждения металлов зависит от концентрационных соотношений в приэлектродном слое часто даже в большей степени, чем от использования комплексных соединений с многоступенчатыми механизмами реакций [7]. Большое значение в кинетике электрохимических процессов играют каталитические свойства катодного материала [512]. Влияние ПАВ с различными молекулярными весами и функциональными группами на осаждение меди и никеля рассчитано и измерено в [513, 514]. Строение двойного слоя, которое простирается на несколько сотен микрон в глубь электролита, зависит от состава электролита, концентрации, комплексообразующей способности, восстановления водорода и многих других реакций и определяет свойства покрытий [733].

К одному из свойств электролита, влияющих на параметры электроосаждения, относится смачиваемость, которая, к примеру, сильно зависит в электролитах хромирования от концентрации сульфатов или фторсиликатов, а в электролитах цинкования от начальной плотности тока [8]. Конфигурация покрываемого изделия влияет на процесс электроосаждения, что объясняется наличием электролитом самого изделия [177]. Очень часто недооценивается так называемая «биполярность», вызывающая недостаток блеска, появление пятен и другие явления, и которая имеет множество причин, например, малое расстояние между подвесками и неравномерность распределения температуры в электролите [252]. Подобные явления могут быть также вызваны плохой изоляцией, влияющей на распределение тока, или «волнистостью» постоянного тока [258]. Появление подгара на покрытиях Ni-Cr может быть обусловлено 40 воз-

возможными причинами – от плохого соотношения  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите хромирования до «волнистости» тока, подаваемого от выпрямителя [254, 260]. Повышенная температура электролита является причиной не только повышенного расхода блескообразующих добавок, но и плохого сцепления хроматных пленок с основным покрытием и повышенной пористости цинковых покрытий [278]. Различные формы и параметры пульсирующего тока позволяют управлять процессом электроосаждения наноструктур и сплавов, а также влияют на свойства покрытий [397], и к тому же интересны при необходимости высокоскоростного осаждения металлов [456]. Создание определенной гидродинамики в пространстве перед электродом служит для практиков дополнительным методом улучшения свойств гальванических покрытий [452].

В [454] на вращающемся цилиндре изучен процесс осаждения композиционных Ni- и Cu-покрытий с наночастицами 2-ой фазы в условиях впрыскивания этих частиц на поверхность катода. В [479] представлена программа, позволяющая рассчитать оптимальное распределение тока и частиц 2-ой фазы в электролите. В [665] показано, что электростатические силы оказывают большее влияние на процесс осаждения композиционных покрытий на основе Ni и Cu, чем адсорбция.

Первое сообщение о применении электролитического осаждения металлов для получения покрытий в практических целях появилось в 1805 году, то есть 200 лет назад. Это послужило основой для многих публикаций на эту тему, которые процитированы в обзоре [613], а в обзорах [73, 180] рассказано о важнейших работах электрохимика Вальтера Нернста, которому исполнилось бы в 2005 году 140 лет. Обзор [317] охватывает важнейшие работы в области электроосаждения металлов и отдельных покрытий, опубликованные известными электрохимиками от Galvani до Watts. Оценка актуальных достижений в области электроосаждения металлов дана в [323, 329, 330].

Относительно большое число публикаций посвящено практическим проблемам, возникающим при электроосаждении металлических покрытий, и объяснению причин появления этих проблем [33, 112, 178, 257, 388, 453, 538, 575, 609, 671, 673, 731].

#### **4.2. Хром**

Только в немногих работах высказано опасение в связи с возможным ограничением использования хромовых покрытий.

В двух работах [325, 578] было проведено сравнение свойств хромовых покрытий, осажденных из электролитов на основе Cr(VI) и на основе Cr(III). В первом случае на поверхности покрытий на воздухе образуется толстый окисный слой и поэто-

му покрытия, осажденные из электролита на основе Cr(VI), обладают более высокой коррозионной стойкостью, однако они содержат больше загрязнений. Нестабильность Cr(III)-электролитов можно уменьшить, если электролиз проводить в трехкамерной ячейке с ионообменными мембранами [333]. В Mo-содержащих электролитах хромирования добавка моноэтаноламина увеличивает стабильность электролита. В этих электролитах в диапазоне плотностей тока 10–60 А/дм<sup>2</sup> получают зеркально-блестящие Cr-Mo(10%)-покрытия с выходом потока от 30% [326]. Таким же образом можно стабилизировать и Co-содержащие электролиты хромирования, из которых можно осаждать блестящие и коррозионно-стойкие Cr-Co-толщиной до 30 мкм [728].

Твердые хромовые покрытия, содержащие 1%Mo, осаждаются из электролита на базе Cr(VI) специального состава с выходом потока в 22% и твердостью 1050 HV 0,1, которая остается постоянной вплоть до температуры 1000°C [88]. Электролит хромирования, обозначаемый как “Sulfo-Chromispel”, содержит в своем составе наряду с сульфатами также иодиды и другие галогены и работает при комнатной температуре с 35%-ным выходом по току [328, 520]. В [617] отмечена высокая коррозионная стойкость композиционных покрытий Cr-WC и Cr-SiC. Нанокристаллические черные хромовые покрытия могут быть получены из растворов, содержащих соли четвертичного аммония и хлорид Cr. После обработки таких покрытий в растворах KCl повышается их коррозионная стойкость [324].

Механизм электроосаждения покрытий из твердого Cr состоит из многих реакций, которые оказывают заметное влияние на свойства покрытий [735, 736]. В [618] предложена программа для персонального компьютера, позволяющая смоделировать процесс осаждения хрома на детали сложной формы и на этой основе использовать соответствующую подвесочную технику, вспомогательные аноды и экраны [618].

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



## **Очистка сточных вод гальванических цехов от аммонийного азота**

**Перелыгин Ю.П., Зуева Т. В., Зорькина О. В.**

Показана возможность очистки сточных вод гальванических цехов от ионов аммония до ПДК путем его высаживания в виде практически нерастворимого соединения магнийаммонийфосфата.

### **Purification of Plating Shop Waste Water from Ammonium Nitrogen Perelygin Yu.P., Zueva T.V., Zorkina O.V.**

Experimental research and industrial tests have shown that ammonium ions can be removed from waste water by precipitation in the form of low-soluble magnesium-ammonium phosphate which can be used as a fertilizer. After the addition of a magnesium salt and trisodium phosphate the concentrations of ammonium ions at pH>8 does not exceed the admissible upper limit (1 ppm).

#### **Введение**

При нанесении гальванических покрытий кадмием, цинком, некоторыми сплавами, а также при изготовлении печатных плат достаточно широко применяются аммиачные растворы [1,2].

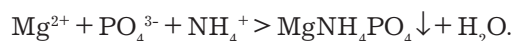
Пределно-допустимая концентрация азота в виде  $\text{NH}_4^+$  в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения равна 1 мг/л [3], в сточной воде промышленных предприятий для разных регионов России находится в пределах от 0,39 до 30 мг/л [4].

Аммиак образует достаточно прочные комплексные соединения с ионами металлов [5], что затрудняет их извлечение из промывных вод на очистных сооружениях [6]. Таким образом, токсичность сточных вод цехов нанесения гальванических покрытий и изготовления печатных плат обусловлена не только присутствием аммиака (аммонийного азота), но и наличием аммиачных комплексных соединений меди, никеля, цинка, кадмия и ряда других тяжелых металлов.

Известны разнообразные методы очистки сточных вод промышленных предприятий от аммиака, в том числе, физико-химические (сорбционные, ультрафиолетовое облучение, отдувка аммиака воздухом, ионный обмен, электрокоагуляции-флотации, электролиз сточной воды в смеси ее с морской водой, метод обратного осмоса), химические (хлорирование, озонирование) и биологические методы [6, 7].

Эти методы достаточно эффективны, однако, наряду с преимуществами имеют и свои недостатки, такие как значительные капитальные вложения, необходимость очистки воздуха от аммиака, необходимость предварительной очистки сточной воды от органических примесей, не возможность достижения ПДК в сточной воде и т.п.

В аналитической химии известен метод качественного обнаружения магния в виде магнийаммонийфосфата [8]:



В [9] рекомендуется применять данный способ для очистки сточных вод от ионов аммония, в [10] показана возможность практического использования его в промышленности, однако, широкое использование данного метода в промышленности затруднено по причине отсутствия теоретического обоснования процесса и доказательств возможности достижения ПДК.

#### **Методическая часть**

В данной работе концентрацию ионов аммония определяли с использованием метода прямой потенциометрии [11] с помощью ионоселективного пленочного электрода ЭЛИС-121NH<sub>4</sub>, который позволяет определять активность (концентрацию) ионов аммония в растворе от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0,3 моль/л (или от 0,18 мг/л до 5,4 г/л) при pH от 2 до 9. На приборе pH-340 измеряли разность потенциалов между ионоселективным и хлоридсеребряным электродами ( $\Delta E$ ) в растворах хлорида аммония известной концентрации. Обработка экспериментальных данных с применением метода наименьших квадратов [12] позволила установить следующую зависимость между логарифмом концентрации ионов аммония (мг/л) и разностью потенциалов указанных электродов (мВ):

$$\lg [\text{NH}_4^+] = -5,0 + 0,023 \Delta E.$$

Коэффициент корреляции данного уравне-

ния равен  $R = 0,976$ .

В некоторых случаях (в таблицах 1 и 2 они отмечены жирным шрифтом) определение иона аммония в пробах проводили с применением фотокolorиметрического метода анализа с использованием реактива Несслера [13].

Все исследования проводили в химическом стакане емкостью 200 мл. Растворы готовили на дистиллированной воде с использованием хлорида аммония, хлорида магния и тринатрийфосфата марки «хч».

### Результаты исследования

Поскольку произведение растворимости  $MgNH_4PO_4$  равно  $2,5 \cdot 10^{-13}$ , т.е.  $PP(MgNH_4PO_4) = [Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+] = 2,5 \cdot 10^{-13}$  [14], то концентрация иона аммония в воде зависит от концентрации иона магния и фосфат иона ( $PO_4^{3-}$ ), и может быть определена по уравнению:

$$[NH_4^+] = 2,5 \cdot 10^{-13} / [Mg^{2+}][PO_4^{3-}].$$

В свою очередь концентрация фосфат-иона ( $PO_4^{3-}$ ) зависит от pH раствора [8] и, следовательно, концентрация ионов аммония в растворе так же должна зависеть от pH раствора.

Результаты экспериментальных исследований приведены в таблицах 1 и 2. Как видно из данных таблицы 1 с увеличением объемов добавленных растворов хлорида магния (2 г/л) и тринатрийфосфата (4,3 г/л) к 200 мл раствора хлорида аммония при pH 8 концентрация ионов аммония снижается с 3400 до 6. Эффективность очистки при обезвреживании воды от ионов аммония при этом составляет 99,8%.

Однако необходимо отметить, что достичь

ПДК не удалось, что, по-видимому, обусловлено невысоким значением pH раствора.

В таблице 2 приведена зависимость концентрации ионов аммония от pH раствора при молярном соотношении хлорида аммония, хлорида магния и тринатрийфосфата 1:1:1.

Из данной таблицы видно, что концентрация ионов аммония с ростом pH уменьшается, а при pH > 8 концентрация ионов аммония в растворе не превышает ПДК (1 мг/л).

### Выводы

Предлагаемый метод очистки сточных вод гальванических цехов и цехов изготовления печатных плат от аммиака является наиболее перспективным, т.к. обеспечивает достижение остаточной концентрации аммонийного азота до норм равных и менее установленных ПДК. Этот метод позволяет использовать оборудование, которое имеется на очистных сооружениях, с небольшими доработками.

Использование данного метода является целесообразным, т.к. при нанесении гальванических покрытий используются растворы обезжиривания, содержащие фосфат-ионы [1], т.е. отпадает необходимость специального приобретения солей ортофосфорной кислоты.

Данный способ является перспективным и по причине возможного использования получаемого осадка магнийаммонийфосфата в качестве удобрения, который выпускается промышленностью в виде моно- или гексагидрата  $MgNH_4PO_4$ . Первый обладает лучшими физико-механическими свойствами и содержит больше питательных элементов [15].

**Таблица 1**

Объем добавляемых растворов хлорида магния (2 г/л) и тринатрийфосфат натрия (4,3 г/л), мл	0	0,2	1,8	4,0	6,0
Концентрация $NH_4^+$ в растворе, мг/л	3400	2650	<b>827</b>	110	<b>6</b>

**Таблица 2**

pH	7	7,5	8	8,5	9	10	13
Концентрация $[NH_4^+]$ , мг/л	180	4,5	<b>1,3</b>	0,4	0,2	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>

**Литература**

1. Гальванотехника. Справочник. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. – М.: Металлургия, 1987.- 736 с.  
2. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Москва. 1994. -142 с..  
3. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения № 4630 – 88, (Приложение 2).  
4. Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2002. -10, №2.- С.45; 2003. -11, №2.-С.57.  
5. Гринберг А.Я. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л.: Химия. 1971.-182 с.  
6. Проскураков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л. «Химия». 1977. – 464 с.  
7. Химия промышленных сточных вод. Под редакцией Рубина А.- М.: Химия. 1983. – 360с.  
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. М.: Химия. 1965. 1. – 472 с.

9. Дыханов Н.Н., Курган Е.В. Экономические, технические и организационные основы охраны вод. Харьков.-1986. – 174 с.  
10. Перельгин Ю.П. Обмен производственно-техническим опытом.-1990, № 7, С. 34.  
11. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М., Химия. 1973.-536 с.  
12. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука. 1987.-240 с.  
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. – 448 с.  
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, издание второе. М.: Изд. «Химия». 1965. – 390 с.  
15. Химия. Большой энциклопедический словарь. 2-е изд.- Большая Российская энциклопедия – М.: 1998.- 792 с.

**Пензенский государственный университет,  
Пенза, Россия  
State University, Penza, Russia**

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. Мионовская, д. 10 А, НПП "Технобиор"**

**т/ф: (8-495) 723-13-79, 796-20-54, 742-87-75, 369-51-09,**

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

**internet: [www.technobior.ru/surface.shtml](http://www.technobior.ru/surface.shtml)**

**e-mail: [surface@technobior.ru](mailto:surface@technobior.ru)**

## **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.**

В завершающей части статьи освещаются вопросы мокрой очистки промышленных выбросов в процессах обработки поверхности в ваннах, заполненных растворами химических веществ, а также рассматриваются некоторые принципы построения общеобменной вентиляции. В статье приведены ПДК выбросов в атмосферу основных загрязняющих веществ для цехов обработки поверхности по французским стандартам (табл.6 и 7), а в приложении - принятая во Франции классификация основных технологических процессов в гальванотехнике и обработке поверхности (приложение 1).

## **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.**

In the final part of the article gas scrubbing of a gaseous exhausts from surface treatment tanks with process solutions as well as some principles of general ventilation network are considered. The article provides the exposure limit values for the most frequently encountered chemical substances (Tabl.6 and 7). Appendix contains: risk categories corresponding to the main processes used in surface treatment (Appendix 1).

### **2-3. Мокрая очистка газовых выбросов**

Как уже отмечалось, одним из наиболее эффективных способов очистки отсасываемого воздуха от вредных веществ является мокрая очистка с применением газопромывателей. Эти аппараты могут встраиваться практически в любой производственный процесс в качестве его конечного звена, обеспечивающего соответствие действующим экологическим стандартам и комфортные условия для работы занятых на производстве людей.

Наиболее часто газопромыватели применяются для очистки газовых выбросов в процессах обработки поверхности, гальваники и химического травления, при которых выделяются пары соляной, азотной, плавиковой, хромовой кислот, окислов азота, щелочных соединений. В таких случаях французская компания Europe Environnement предлагает своим заказчикам полые или пустотелые газопромыватели с распылением улавливающей жидкости. Преимуществом такого технического решения является

простота конструкции и обслуживания, а следовательно и относительная дешевизна установки. Кроме того, такие установки характеризуются низким потреблением электроэнергии вследствие незначительных величин падения давления в системе. Изготовление большинства элементов конструкции такой установки из антикоррозионных полимерных материалов позволяет монтировать ее снаружи (вне цеха), что немаловажно в условиях реконструкции действующего производства.

Ужесточение экологических стандартов требует адекватного ответа со стороны экологического машиностроения. Для более сложных ситуаций специалисты французских фирм и, в частности, компания Europe Environnement предлагают решения с использованием более сложных по конструкции скрубберов Вентури, пустотных многоступенчатых газопромывателей, насадочных абсорбционных колонн. Последние имеют более высокое гидравлическое сопротивление по сравнению с пустотными аппаратами, но при этом характеризуются меньшим расходом воды и более высокой эффективностью улавливания загрязняющего вещества. Чаще всего они применяются

\*Окончание. Начало см. «Гальванотехника и обработка поверхности», том XVI, № 1, 2006.

Таблица 6. Предельно допустимые концентрации (ПДК) выбросов в атмосферу основных загрязняющих веществ для цехов обработки поверхности (для нормальной загрузки ванн и по нормам, принятым во Франции)

Table 6. Exposure limit values for the most frequently encountered harmful gas rejections towards outside from the surface treatment workshops (regarding the French regulations and for the normal charge of surface treatment tanks)

Основные загрязняющие вещества	Средний уровень концентрации* (VME)		Предельно допустимый уровень концентрации* (VLE)		Класс* опасности
	частей на миллион ppm	мг/м <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup>	частей на миллион ppm	мг/м <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup>	
Уксусная кислота, CH <sub>3</sub> COOH			10		A
Соляная кислота, HCl			5		A
Плавиковая кислота (по содержанию F), HF			3		A
Щавелевая кислота		1			B
Фосфорная кислота, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		1		3	B
Серная кислота, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1		3	B
Формальдегид	0,5		1		A
Аммиак NH <sub>3</sub>	25		50		B
Хромовый ангидрид (хром VI), CrO <sub>3</sub>		0,05		канцероген	A
Сурьма и ее соединения (по содержанию Sb)		0,5			B
Серебро (растворимые соединения, по содержанию Ag)		0,01			A
Мышьяк, As		0,2			B
Кадмий (порошки и соли, по содержанию в Cd)		0,05			A
Хром III (неорганические соединения, по содержанию Cr)		0,5			B
Кобальт (неорганические соединения, по содержанию Co)		0,02			A
Цианиды (по содержанию CN)		5			C
Двуокись азота, NO <sub>2</sub>			3		A
Соли фтористоводородной кислоты (по содержанию F)		2,5			C
Сурьмянистый водород, SbH <sub>2</sub>	0,1				A
Мышьяковистый водород, AsH <sub>2</sub>	0,05				A
Селенистый водород (по содержанию Se), SeH <sub>2</sub>	0,02				A
Индий и его соединения (по содержанию In)		0,1			A
Сульфат никеля (по содержанию Ni), NiSO <sub>4</sub>		0,1			A
Перекись водорода, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		1,5			C
Свинец и его соединения (по содержанию Pb)		0,15			B
Родий (растворимые соединения, по содержанию Rh)		0,01			A
Сода и едкая щелочь (по содержанию NaOH)		2			C

Примечание: когда выброс вредного вещества происходит в виде газа, ПДК определяется в частях на миллион, при выбросах в форме аэрозоля – в мг/м<sup>3</sup>.

\* Описание приведено в статье, опубликованной в предыдущем номере

Для выброса в атмосферу некоторых вредных веществ устанавливаются максимальные разовые предельно допустимые значения (табл.7).

**Таблица 7. Максимальные разовые предельно допустимые значения выбросов для некоторых вредных веществ (по нормам, принятым во Франции)**

**Table 7. The maximum limit allowable single emissions for some chemical substances (regarding the French regulations)**

Газообразные вредные вещества	Средний уровень концентрации(VME), частей на миллион, ppm	Предельно допустимый уровень концентрации (VLE), частей на миллион, ppm
Синильная кислота (HCN)	2	10
Сероводород H <sub>2</sub> S	5	10
Хлор Cl <sub>2</sub>	-	1
Двуокись серы SO <sub>2</sub>	2	5

для очистки газообразных выбросов, содержащих пары окислов серы, аммиака, сероводорода, двуокиси азота, различных кислот. В качестве регенерирующих растворов используются сода, соединения калия, перекись водорода, либо смесь соды с жавелевой водой. Следует особо отметить, что в процессах обработки поверхности во Франции насадочные скрубберы и др.

Выбор характеристик газопромывателей осуществляется с учетом необходимости не превысить предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в выбрасываемом в атмосферу воздухе. Действующие во Франции нормы для этого показателя при обработке поверхности приведены в таблице 6.

### 3. Общеобменная вентиляция

Местная вентиляция цехов обработки поверхности обязательно дополняется общеобменной вентиляцией. Ее параметры определяются многочисленными факторами. Среди этих факторов французские исследователи обычно выделяют: недостаточность, по разным причинам, местных отсосов, вне зоны действия которых могут накапливаться вредные вещества; количество и распределение в пространстве источников вредных выделений и интенсивность этих выделений; необходимость поддержания влажности и температуры окружающего воздуха в установленных пределах; влияние местных метеоусловий на воздухообмен, обеспечиваемый системой вентиляции.

Однако важно отметить, что в соответствии с подходом французских фирм, расчет общеобменной вентиляции гальванических и других цехов обработки поверхности не должен исходить из кон-

цепции кратности воздухообмена. Специалистам известно, что соблазн обращения к этой концепции нередко возникает при недостатке исходных данных для расчета общеобменной вентиляции данного производственного помещения. В этой связи следует помнить, что использовать значения кратности воздухообмена, основанные на эмпирических данных для других производственных помещений, достаточно опасно. Это связано с тем, что один и тот же источник вредных выбросов по этой методике требует проектирования вентиляционных систем различной производительности в зависимости от объема помещения, что чаще всего неоправданно ведет к удорожанию проекта.

При удалении очищенного воздуха с остаточными загрязнениями из производственных помещений наружу следует следить за тем, чтобы устройства выпуска воздуха в атмосферу не располагались рядом с устройствами забора приточного воздуха.

**Приложение 1**

**Французская классификация основных технологических процессов в гальванотехнике и обработке поверхности**

**Appendix 1**

**Risk categories corresponding to the main processes used in surface treatment (The French Classification)**

Процесс (раствор)	Т-ра (°C)	Вредные вещества, выделяемые с поверхности ванн	Характер выделения	Класс*	ГУР*
<b>Химическое обезжиривание</b> железо, медь алюминий и его сплавы, цинк и его сплавы	40-80	Сода и щелочные соединения	Аэрозоль щелочной	C3- C2(2)	IV-III
	40-80	Сода и щелочные соединения (1) <sup>xx</sup>	Аэрозоль щелочной	C3- C2(2)	IV-III
<b>Электролитическое обезжиривание</b> Растворы, содержащие цианиды: железо, медь и сплавы  цинк, алюминий и сплавы  Растворы без цианидов: железо, медь, алюминий, замак	20	(1)  Сода, щелочные соединения, цианиды	Аэрозоль щелочной и цианистый Аэрозоль щелочной и цианистый	C3	IV
	20	Сода, цианиды		C3	IV
	20-70	Сода, щелочные соединения	Аэрозоль щелочной	C3-C2 (2)	IV-III
<b>Травление железа</b> В кислоте: чугун, литая сталь железо с припоем нержавеющая сталь  в щелочном растворе: предварительное травление и травление ржавчины	20	(1)  Соляная кислота	Кислотные пары Кислотные пары Окислы азота и кислотные пары	A4	IV
	70-80	Соляная кислота		A2	I
	20-60	Азотная и фтористоводородная кислоты		A4-A3	IV-II
	80-100	Сода	Аэрозоль щелочной	C1	II
<b>Травление меди</b> Очистка поверхности Предполирование и полирование (химическое)  Травление в хромовой к-те  Травление перекисью водорода Матирование (химическое)	20	Серная кислота	Аэрозоль кислотный	B4	IV
	20	Азотная и соляная кислоты	Окислы азота и кислотные пары	A2	I
	20	Серная и хромовая кислоты	Аэрозоль кислотный и хромовый	A4	IV
	20	Серная кислота и перекись водорода	Аэрозоль кислотный и окисляющий	B4	IV
	20	Азотная и серная кислоты	Окислы азота и аэрозоль кислотный	A2	I
<b>Травление алюминия</b> В кислоте: В смеси серной и хромовой к-т В азотной и фтористоводородной к-тах В азотной к-те В фосфорной к-те В щелочи: Щелочное  Сатинирование	20-70	(1) Серная и хромовая кислоты	Аэрозоль кислотный и хромовый	A4-A2 (1)	IV-I
	20	Азотная и фтористоводородная кислоты		A2	I
	20	Азотная кислота	Окислы азота		II-I
	35	Нет	Нет	A3-A2 (2)	VI
	40-60	Сода, щелочные соединения	Аэрозоль щелочной	D4	IV-III
	50	Сода	Аэрозоль щелочной	C3-C2 (1) C2	III

\* См. статью в предыдущем номере      <sup>xx</sup> Пояснения в конце статьи

**Гальванотехника  
и обработка поверхности**

<b>Травление электролитическое</b> Травление анодное	20-60	(1) Серная кислота	Аэрозоль кислотный	B3-B2 (2)	III-II
<b>Химическое полирование/глянцевание</b> Алюминий, медь и сплавы	55-110	Соляная, уксусная и фосфорная кислоты	Окислы азота и кислотные пары	A2-A1 (2)	III-II
<b>Электролитическое полирование/глянцевание</b> Алюминий и сплавы	90-95	(1) Фосфорная, серная и хромовая кислоты	Кислотный и хромовый аэрозоль	A1	I
Серебро	20	Цианиды и соли серебра	Аэрозоль цианидный и серебристый	A3-A2 (5)	II-I
Золото	60	Цианиды	Аэрозоль цианистый	C1	II
Медь и сплавы	60-70	Фосфорная и серная кислоты	Аэрозоль кислотный	B2	II
Нержавеющая сталь	110	Фосфорная кислота	Аэрозоль кислотный	B1	II
<b>Электролитические покрытия в щелочных растворах</b> Серебрение -без цианидов -цианидное глянцевание Кадмирование цианидное Меднение -предварит. меднение и цианидное меднение -меднение в пирофосфатном растворе  Золочение -цианидное золочение, тонкое золочение, сплавы золота - раствор с сульфитоауритом Оловянирование Олово-кобальт-сульфатный раствор Палладирование  Цинкование -цианидное (низкое, среднее или высокое содержание цианида) -без цианидов Цинк – никель, цинк - железо Различные сплавы -Латунь  -Бронза, спекуллом, олово-цинк	15-25 15-25 20 40-60 60  20-65 20-55 75-80 40-45 30-50  20 20 20 20-50 65	(1)  нет нет нет Цианиды, щелочные соединения Щелочные соединения  Цианиды, щелочные соединения Нет Сода, соли олова Нет Щелочные соединения  Цианиды, сода Сода Сода Цианиды, щелочные соединения Цианиды, щелочные соединения	Нет Нет Нет Аэрозоль щелочной и цианидный Аэрозоль щелочной  Аэрозоль щелочной и цианистый Нет Аэрозоль щелочной Нет Аэрозоль щелочной  Аэрозоль щелочной и цианистый Аэрозоль щелочной Аэрозоль щелочной и цианидный Аэрозоль щелочной и цианидный	D4(4) D4(4) D4(4) C3 C3  C4-C3 (2) D4(4) C2 D3 A4 (15) C3 C3-C2 (5) C3-C2 (5) C3-C2 (6) C2	VI VI VI IV IV  VI-IV VI III VI IV  VI IV-III IV-III IV-III III



## Гальванотехника и обработка поверхности

<b>Электролитические покрытия из кислых электролитов</b>	(1)				
Кадмирование	15-30	Кислоты и соли кадмия	Аэрозоль кислотный и кадмиевый	A4	IV
Хромирование	30-55	Серная и хромовая кислоты	Аэрозоль кислотный и хромовый	A1	I
-твердое, декоративное, черное	20	Кислоты	Аэрозоль кислотный	B3	III
-декоративное из трехвалентных эл-тов	45-60	Соли кобальта	Аэрозоль, содержащий кобальт	A3-A2	II-I
Кобальтирование	20	Серная кислота	Аэрозоль кислотный	B4	IV
Меднение	20	Фторбораты	Аэрозоль фторборатный	C3	IV
-из сульфатных растворов (матовое, глянцевого)			Нет		
-из фторборатных растворов	35	Нет	Аэрозоль кислотный	D4(4)	VI
Золочение, золото-никель, золото-кобальт	20	Серная кислота	Аэрозоль фторборатный	B4(8)	IV
-цианиды золота	20-40	Фторбораты	Аэрозоль фтористый	C3	IV
Оловянирование	65	Фториды	Аэрозоль галогенидов никеля	C2	III
-из сульфатных растворов	70	Хлориды никеля	Аэрозоль фторборатов и свинца	A2	I
-из фторборатных растворов	20	Фторбораты и соли свинца	Аэрозоль свинца	B3	III
-из метансульфоновых р-ров	25-45	Алкилсульфонаты свинца	Пары формальдегида	B3	III
-глянцевого и матовое	20	Формальдегид	Аэрозоль хлоридов и солей Со нет	A2	I
Олово-кобальт	65-70	Хлориды и соли кобальта	Аэрозоль фторбората	A2	I
-из хлоридных растворов	30-70	Нет (7)	Аэрозоль сульфамата индия	D3-D2	IV-V
Железо	55-65	Фторборат	Аэрозоль фторбората индия	C2	III
-из сульфатных растворов	20	Сульфамат индия	Пар и аэрозоль		
-из фторборатных р-ров	20-30	Фторборат индия	Аэрозоль сульфата и хлорида никеля	A4	IV
Никелирование	20-40	Соляная кислота, соли никеля	Аэрозоль сульфамата никеля	A3	II
- из сильнокислого р-ра	45-55	Сульфат и хлорид никеля	Аэрозоль фторбората никеля	A4-A3	IV-II
-эл-т Уоттса (хлорид, сульфат)	45-55	Сульфамат никеля	Аэрозоль фторбората свинца, пар	A4-A3 (9)	IV-II
- из сульфаматного электролита	40-45	Фторборат никеля	Аэрозоль кислотный	A4-A3 (9)	IV-II
-из фторборатного электролита	25-40	Фторборат, кислота борфтористоводородная, соли свинца	Аэрозоль кислотный с родием	A4-A3 (9)	IV-II
Свинцевание	35-50	Кислоты и соли родия (1)	Аэрозоль кислотный	B3 (10)	III
Покрытие родием	50-70	Сульфамат и нитрозо-хлорид рутения	Аэрозоль хлорида цинка		IV
-сульфат и фосфат	20	Хлорид цинка	Аэрозоль фторбората	A4(15)	
Покрытие рутением	25-40	Фторборат	Аэрозоль солей никеля или кобальта	C2	III
Цинкование	30-45	Соли никеля или кобальта		C3	IV
-их хлоридных электролитов				C3	IV
-из фторборатных электролитов				A4-A3 (5)	IV-II
Цинк-никель, цинк-кобальт					

## Гальванотехника и обработка поверхности

<b>Покрyтия химические</b>					
<i>Контактное осаждение:</i>					
Серебрение по меди и сплавам					
- электролит цианидный	20-80	Сода, цианиды	Аэрозоль щелочной и цианидный	C3	IV
Меднение железа (кислый электролит)	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Цинкование алюминия и его сплавов					
-электролит цианидный	25-35	Сода, цианиды	Аэрозоль щелочной и цианидный	C4	VI
-эл-т борфтористоводородный	25	Нет	Нет	D4(4)	VI
Лужение по меди	80	Нет (7)	Нет	D2	V
<i>Методом восстановления:</i>					
Меднение	20	Формальдегид (1)	Пары формальдегида	A3	II
Золочение	80-90	Нет (1) (7)	нет	D1	V
Никелирование					
-кислый электролит никель-фосфор (Каниген)	85-95	Соли никеля (1)	Аэрозоль кислотный, соли никеля	A3	II
- щелочной электролит: никель-бор	40-98	Соли никеля, щелочные соединения	Аэрозоль щелочной, Соли никеля	A4-A3 (2)	IV-II
<b>Конверсионные покрyтия</b>					
<i>Хроматирование:</i>					
Алюминия («алодин»)	20	Нет (11)	Нет	D4(4)	VI
Серебра	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Кадмия	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Меди	20	Серная и хромовая кислоты	Аэрозоль кислотный и хромовый	A4	IV
Олова	80	Нет (7)	Нет	D2	V
<i>Магния (протравливание)</i>					
-электролит кислый	20	Азотная кислота	Окислы азота	A3	II
-электролит нейтральный	90	Нет (7)	Нет	D1	V
-электролит щелочной	100	Нет (7)	Нет	D1	V
Цинка	20	Нет (7)	Нет	D4(4)	
<i>Пассивирование хроматами:</i>					
Радужное по кадмию и цинку	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Зеленое по цинку и цвет «хаки» по кадмию	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Черное по цинку	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Синее, желтое	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
<i>Сталь нержавеющая:</i>					
-эл-т азотнокислый	(1)				
-эл-т - смесь серной и хромовой кислот	20	Кислота азотная	Окислы азота	A4	IV
	30-60	Серная и хромовая кислоты	Аэрозоль кислотный и хромовый	A4-A3 (2)	IV-II
<i>Оксидирование:</i>					
Алюминий и сплавы	20	Нет	Нет	D4(4)	VI
Железо и сталь (воронение и бронзирование)	120-130	Сода	Аэрозоль щелочной	C1 (12)	II
<i>Детали анодированные:</i>					
-цементация	90-100	Нет (7)	Нет	D1	V
-окрашивание	20-40	Нет	Нет	D4(4)	VI
<i>Фосфатирование:</i>					
Алюминия	50	(1)	Нет	D3	VI
Железа, цинка	50-80	нет (7) (11) нет (7) (13)	нет	D3-D2 (2)	VI-V

## Гальванотехника и обработка поверхности

<b>Анодирование</b> Алюминий и сплавы - анодирование в серной кислоте	20	(1) Серная кислота	Аэрозоль кислотный	B4	IV	
	40	Хромовая кислота	Аэрозоль кислотный Пары оксалатов	A3	II	
	55	Оксалаты		B3	III	
<b>Стравливание металлов химическим способом</b> Различные металлы с алюминия и пластика ABS Кадмий и цинк со стали и чугуна; хром с железа Кадмий с железа и стали -эл-т азотнокислый -способ с применением персульфата и аммиака Кадмий и олово со стали; латунь с меди; цинк и кадмий с чугуна Медь и латунь с железа и свинца Медь и латунь со стали Серебро с меди, латуни, нейзильбера Олово с меди и латуни -эл-т уксуснокислый -эл-т серноокислый -эл-т фосфорнокислый Свинец со стали Золото и серебро с меди и сплавов Олово и цинк с железа Никель с магния	20	(1) Азотная кислота	Окислы азота	A2	I	
	20	Соляная кислота	Пары кислотные	A3	II	
	20	Нет	Нет	D4 (4)	VI	
	20	Аммиак	Газ	B3	III	
	20	Соляная кислота	Пары кислотные	A2	I	
	20-50	Серная и хромовая кислоты	Аэрозоль кислотный и хромовый	A3-A2 (2)	II-I	
	20-70	Щелочные и цианидные соединения	Аэрозоль щелочной и цианистый	C3-C2 (2)	IV-III	
	80	Серная и азотная кислоты	Окислы азота и кислотный аэрозоль	A1	I	
	20	Уксусная кислота	Пары кислотные	A3	II	
	20-40	Соляная кислота	Пары кислотные	A3-A2 (2)	II-I	
	50-60	Нет (7)	Нет	D2	V	
	20	Уксусная кислота и перекись водорода, соли свинца	Аэрозоли кислот-ные и окисляющие	A2	I	
	20	Цианиды и перекись водорода	Аэрозоль щелочной и цианистый	C2	III	
	100	Сода	Аэрозоль щелочной	C1	II	
	20	Кислота фтористоводородная	Газообразная фтористоводородная кислота	A2	I	
	<b>Стравливание металлов электролитическим способом</b> Никель со стали (р-р азотной кислоты) Медь, латунь со стали (р-р азотнокислый) Никель с меди, латунь со стали; олово-никель с железа и стали Никель с цинкового литья, цинка и сплавов Медь, латунь с цинка и сплавов Кадмий, серебро со стали, железа, никеля Медь, латунь, золото, цинк со стали Свинец со стали Олово со стали и меди Хром с никеля, стали, со сплавов меди	20	(1) Нитрат натрия, соли никеля	Аэрозоль окисляющий с солями натрия	A3	II
		20	Нитрат натрия	Аэрозоль окисляющий	C3	IV
20		Серная кислота	Аэрозоль кислотный	A3	II	
50		Серная кислота	Аэрозоль кислотный Аэрозоль щелочной, цианидный и соли металлов	A2	I	
50		Серная кислота	Аэрозоль щелочной и цианистый	B2	II	
20-50		Сода, цианидные соединения и соли кадмия или серебра	Аэрозоль щелочной и соли свинца	A3-A2 (2)	II-I	
20-50		Сода, цианидные соединения	Аэрозоль щелочной	C3-C2 (2)	IV-III	
40-80		Сода и соли свинца	Щелочной аэрозоль и соли хрома	A2-A1 (2)	I	
40-80		Сода		C2-C1 (2)	III-II	
20-40		Сода и соли хрома		A3-A2 (2)	II-I	

## **Гальванотехника и обработка поверхности**

<b>Обесцвечивание и снятие анодной пленки с алюминия</b> Обесцвечивание без снятия пленки: -раствор азотной кислоты	20-30	Кислота азотная	Оксиды азота	A4-A3 (2)	IV-II
-раствор серной кислоты Снятие пленки: -раствор щелочной	30	Кислота серная	Нет	D4 (4)	VI
-раствор смеси кислот	40-70	Сода Фосфорная и хромовая кислоты (7)	Аэрозоль щелочной	C3-C2 (2)	IV-III
	90-100		Аэрозоль фосфорный и хромовый	A4 (14) (15)	IV

- (1) Возможны выбросы водорода (опасность взрыва)
- (2) Самый сильный выброс (соответствует наименьшему индексу) происходит при наивысшей температуре технологического процесса
- (3) A3 при концентрациях < 50 % ; A2 при концентрациях >50%
- (4) Нулевой выброс соответствует классу опасности D4 или глобальному уровню риска (ГУР) VI
- (5) Величина выброса зависит от плотности потока
- (6) C3 - декоративное покрытие латуни при низких температурах; C2 - толстослойное покрытие латуни при 50°C
- (7) Выброс паров воды
- (8) Оловянирование может производиться и при очень высокой плотности тока при изготовлении ленты из жести для консервных банок
- (9) A3 - высокоскоростные ванны (карусельного типа, непрерывная обработка поверхности листа)
- (10) При применении технологий с высокой плотностью потока возможно выделение фтористоводородной кислоты, что может потребовать изменения класса экологической опасности
- (11) Возможно незначительное выделение фтористоводородных паров
- (12) Дополнительная опасность исходит от неожиданных выбросов вредного вещества
- (13) Возможны выбросы азотистых паров
- (14) Без травления алюминия
- (15) При отсутствии данных об уровне эмиссии ванны глобальный уровень риска (ГРУ) не следует считать незначительным.

### **Литература**

1. **Cuves de traitement de surface.** Document réalisé par un groupe de travail de INRS (Institut National de Recherches et de Sécurité). Septembre 2001. Edition INRS ED 651. Paris, France.
2. **Rignier R., Dessagne J.M., Bonthoux F., Aubertin G. - Cuves de traitement de surface. Performance de captage de fentes d'aspiration.** – Cahiers de Notes Documentaires – Hygiène et Sécurité du Travail, 1996, 165, ND 2030.
3. **Documents internes du Groupe Europe Environnement.**

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

## **Мембранная очистка сточных вод гальванических производств**

**Хараев Г.И., Хантургаева Г.И., Захаров С.Л.**

Разработана малоотходная схема очистки промывных вод гальванических цехов от солей тяжелых металлов, обеспечивающая утилизацию металлов в виде их сульфатов. При аварийных ситуациях технологическая схема может работать в режиме реагентного осаждения.

## **Membrane Technology for the Purification of Waste Water in Plating Shops.**

**Kharaev G.I., Khanturgaeva G.I., Zakharov S.L.**

New low-waste technology for rinse water in plating shops has been developed. It allows to utilize metals as sulfates. In emergency situations reagent precipitation process can be used. The process can also be used successfully for the detoxication of cyanide containing waste water.

Для доведения содержания тяжёлых металлов, хроматов и цианидов в сточных водах гальванических цехов до ПДК в настоящее время применяют химические, физико-химические и физические методы обезвреживания. К химическим методам относятся реагентное осаждение и ионный обмен, к физико-химическим – электролиз, электродиализ и мембранные методы, к физическим – фильтрация и выпаривание.

Мембранные методы зарекомендовали себя, как для обессоливания воды, так и разделения и концентрирования органических и для минеральных веществ.

В отечественной практике мембранные методы мало применяются в гальванических производствах из-за нехватки мембранных установок и специалистов по их обслуживанию. Зарубежные аналоги дороже и не могут конкурировать с другими методами очистки по экономическим соображениям.

В Восточно-Сибирском государственном технологическом университете (г. Улан-Удэ) совместно с предприятиями Республики разработана комбинированная технологическая схема очистки сточных вод гальванических цехов, включающая сорбционную, микрофильтрационную и обратноосмотическую ступени (рис.1). Установка успешно прошла испытание на заводе «Теплоприбор» и Новокижингинском руднике в цехах никелирования. Мембранная установка была изготовлена на Тамбовском заводе химического машиностроения «Комсомолец» по разработанной авторами конструкции. Мембранные элементы отечественного производства МГА-95 (из ацетата целлюлозы) изготовлены на заводе «Владипор» г.Владими-

ра. Установка многоцелевая, может применяться как для очистки сточных вод после реагентной обработки, так и для поддержания на постоянном уровне концентрации промывной воды в ванне улавливания при одновременной регенерации электролита.

Как видно из рис.1, сточные воды после никелирования поступают в сборник (1) объёмом 15 м<sup>3</sup>. Из сборника (1) сточные воды насосом марки НД-1500/10 (2) подаются в сорбционную колонну (3), заполненную активированным углем, с целью очистки от органических примесей. Регенерацию активированного угля производят термической обработкой. Из сорбционной колонны фильтрат (Ф) поступает в промежуточную ёмкость (4), из которой насосом (2а) подаётся в микрофильтрационную установку (5) для очистки сточных вод от высокодисперсных взвешенных частиц размером более 5 мкм. Частицы меньшего диаметра со сточными водами поступают в бак для фильтрата (6), откуда насосом высокого давления (7) подаются в обратноосмотическую мембранную установку (8) с рулонными элементами типа МГА-95 (из ацетатцеллюлозных мембран).

Фильтрация в микрофильтрационной установке реализуется с помощью вращающегося полого вертикального вала, на котором закреплены пористые фильтрующие перегородки. В качестве пористых перегородок могут быть использованы различные материалы: пористая нержавеющая сталь, углеродные и изотропные мембраны.

Предварительное отделение тонкодисперсных частиц органических примесей сначала на адсорбционной колонне, а затем на микрофильтрационной ус-

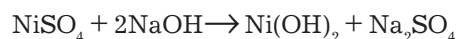
тановке позволяет улучшить качество и длительность работы мембранной установки, исключить накопление органических примесей в гальванической ванне и улучшить качество гальванического покрытия.

В процессе мембранного разделения на обратноосмотической мембранной установке (8) достигается высокая степень задержания компонентов (%): ионов никеля 99,8–99,9; сульфат-ионов 99,6–99,7; хлор-ионов 98,6–98,7; органических веществ 92,4–92,6; борной кислоты 42,3–42,5. Степень концентрирования промывных вод составляет 99,9 %.

После мембранной установки пермеат (Ф) собирается в ёмкость (9), из которой он периодически подаётся в бак реагентного осаждения (11). Концентрат (КЦ), содержащий никель, возвращается в гальванический цех в ванну никелирования или направляется в специальную ванну (10) для электрохимического выделения никеля.

В производственных условиях часто возникает необходимость отключения ванны электрохимического никелирования для селективной очистки электролита от примесей. С целью непрерывности работы линии никелирования в технологической схеме очистки промывных вод предусмотрена возможность осаждения никеля в ванне реагентного осаждения (11), в которой установлено двойное дно: верхнее – пористое, изготовленное из пористой нержавеющей стали, нижнее – подвижное, сплошное.

Химическое осаждение гидроксидом натрия протекает по реакции:



После осаждения гидроксида никеля сплошное дно опускается и осадок отделяется от концентрированного раствора фильтрованием через верхнее пористое дно. Осадок на пористой нержавеющей стали растворяют в серной кислоте с получением раствора сульфата никеля:

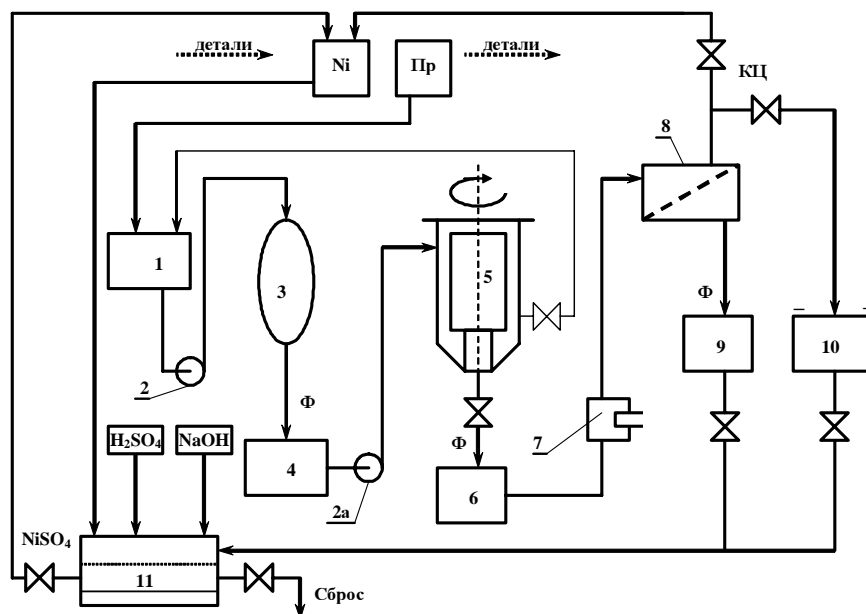


Полученный раствор сульфата никеля возвращается в гальваническую ванну никелирования.

При такой организации процесса очистки сточных вод с возвратом компонентов электролита в ванну никелирования не вносятся загрязнения извне, что обеспечивает стабильность её работы во времени.

Таким образом разработана малоотходная схема очистки промывных вод гальванических цехов от солей тяжёлых металлов, обеспечивающая утилизацию металлов в виде их сульфатов. При аварийных ситуациях технологическая схема может работать в режиме реагентного осаждения.

Данная схема может успешно использоваться для очистки сточных вод от цианистых соединений. В этом случае вместо ацетатцеллюлозных мембран типа МГА-95 используются мембраны из ароматического полиамида, которые применимы для растворов с pH 1–14. Селективность этих мембран по цианид-иону составляет 93–94%, а по другим ионам (цинк, медь, никель, свинец, кадмий и др.) – более 98%.



**Рис. 1. Комбинированная технологическая схема очистки сточных вод цехов никелирования:**

Ni – ванна никелирования; Пр – промывная ванна; 1 – сборник; 2, 2а, 7 – насосы; 3 – сорбционная колонна; 4 – промежуточная ёмкость; 5 – микрофильтрационная установка; 6 – бак для фильтрата, 8 – обратноосмотическая мембранная установка; 9 – ёмкость для пермеата; 10 – установка для электрохимического высаживания никеля из концентрата; 11 – бак для реагентного осаждения

**Литература**

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под ред. проф. В.Н.Кудрявцева.- Изд.2-е, «Глобус». М., 2002. – 352 с.
2. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. - Изд. 2-е, перераб. и доп.; «Глобус». М., 2005. - 256 с.
3. Гальванотехника. Справочник Под общей редакцией А.М.Гинберга. – М.: Металлургия, 1987. – 375 с.
4. Грибенюк В.Д., Соболевская В.Т., Махно А.Г. Химия и технология воды, 1989. – т.11, №5. – С.407.
5. Кульский Л.А. Теоретические основы и тех-

нология кондиционирования воды. Киев: Наукова Думка. 1980. – С.474-478.

6. Руш Е.А., Балтакова О.Р. Материалы Всероссий. научно-практ. конф. «Экологически безопасные технологии освоения недр Байкальского региона», Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2000. – С.112.

**Восточно-Сибирский государственный  
технологический университет, г.Улан-Удэ,  
Россия  
East-Siberian State Technical University, Ulan-Ude,  
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».

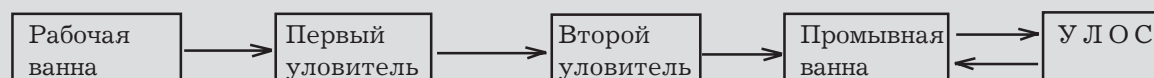
Стоимость системы УЛОС из трех фильтров — 17,3 тыс. у.е. с авторским и гарантийным надзором за работой системы в течение года.

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**

## Дополнение к ответу на вопрос читателей, опубликованному в настоящем журнале, том VIII, №4, 2005, с.55-59

К вопросу об особенностях поведения анодов в различных электролитах цинкования

### Additional Answers to Readers Questions (published in this journal No4, p. 55-59, vol. 8, 2005).

#### Behaviour of anodes in different zinc plating baths

A number of practical advices on the operation of anodes based on a personal long experience are given. Both plate and bulk anodes are considered in alkaline and acid solutions. Rolled or cast anodes are suitable for small-scale production. The hook should be made of titanium for acid solutions, and ordinary steel for alkaline ones. True anode surface area is gradually decreasing in case of plate anodes (Fig.1) and this produces negative effect on the distribution of the coating especially in acid baths. Best solution of all problems related with anodes in the use of bulk anodes. Fig.2 shows major types of baskets for ball anodes. In the course of gradual dissolution additional balls are added to the basket and constant anode area favours uniform metal distribution.

В ответе профессора Харламова В.И. достаточно подробно освещен вопрос о характере поведения цинковых анодов в кислых и щелочных электролитах цинкования, химизм растворения цинка и возникающих при этом проблемах, что нечасто встречается в литературе. Цеховые технологи обычно уделяют анодному процессу не самое первостепенное внимание.

В дополнение к изложенным в ответе сообщениям считаю целесообразным изложить некоторые практические советы по организации анодного процесса при цинковании, основанные на многолетнем личном опыте.

#### Типы анодов

Если не брать во внимание специальные виды цинкования (нанесение цинка методом «на-тирания» и т.п.), для массового цинкования разнообразных по форме и размерам деталей применяют 2 основных типа растворимых анодов: - пластины из листового катанного цинка и насыпные из литых цинковых сфер (шаров). Анодный цинк желательно применять марки Ц-0 или Ц-1 во избежание загрязнения электролитов примесями. Применяют также нерастворимые аноды из химически стойких в электролитах материалов.

#### Пластинчатые аноды

Листовые аноды пригодны для кислых и ще-

лочных электролитов и обычно применяют при небольших масштабах производства. Существенным недостатком пластинчатых анодов является необходимость прикручивать к каждому аноду металлический контактный крюк для подвешивания анода в ванну. Поэтому необходимо правильно выбрать металл для крючка и болта.

*Okulov V.V. Member of editorial board of Journal. Togliatti, Russia.*

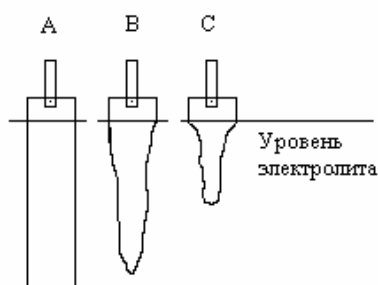
Для щелочных электролитов анодный крюк и болт следует делать из обычной малоуглеродистой стали. Стальные болт и крюк не будут корродировать в щелочном электролите и могут использоваться многократно.

Для кислых электролитов лучше всего использовать крюк и болт из титана. В этом случае не будет проблем с коррозией этого узла. Однако титан не всегда есть под рукой. Можно применять латунные/медные крюки и болты, но при этом необходимо поднять болтовое соединение крюка с анодом выше уровня электролита на 50-70 мм во избежание его растворения. Иногда применяют защитные короба из полипропилена для анодных штанг. Их задача предотвращать попадание коррозионно-активного электролита на медную (латунную) оснастку.

Вообще желательно, чтобы любое болтовое соединение крюка с анодом не соприкасалось с электролитом.



Характер растворения пластинчатых анодов показан на рис.1.



**Рис. 1. Внешний вид пластинчатого анода**  
А – новый анод, В и С – по мере его растворения

Из рис. 1 очевидно, что по мере срабатывания (растворения) анода, его размеры и площадь уменьшаются, что отрицательно сказывается на анодном процессе (см. ответ Харламова В.И.) и равномерности цинкового покрытия, особенно в слабых электролитах, рассеивающая способность которых и так невелика. Анод в состоянии «С» (рис.1) должен быть заменен на новый. Оставшийся, так называемый, «обсосок» анода во избежание потерь цинка может быть использован в анодной корзине, которая должна быть предусмотрена в оснащении ванны цинкования.

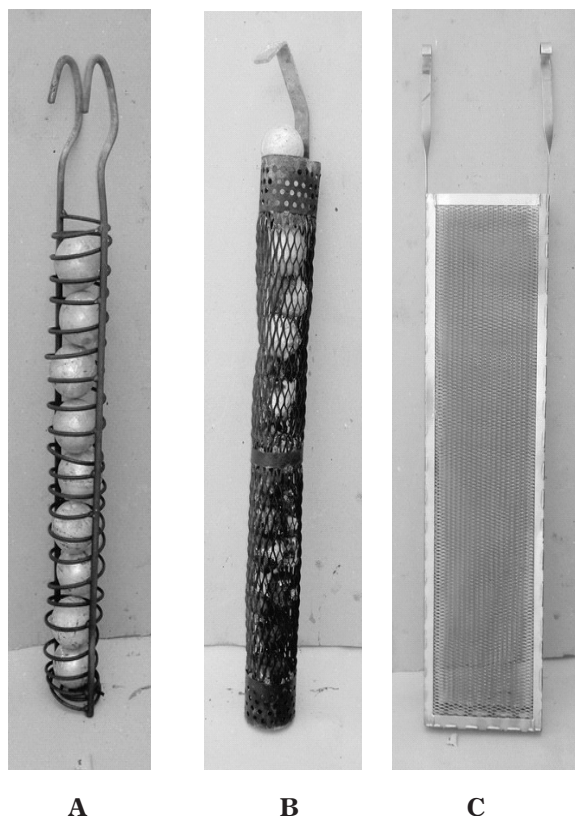
**Насыпные (контейнерные) аноды**

Лучшим решением анодных проблем при цинковании является применение насыпных (контейнерных) анодов. Анодным материалом в этом случае служат литые сферические или полусферические цинковые шары  $d = 50$  мм. На рис.2 показаны основные типы контейнеров для сферических анодов.

В анодных корзинах цинковые шары по мере их растворения проваливаются в нижнюю часть корзины, освобождая место для добавления сверху новых шаров. Таким образом, в отличие от пластинчатых анодов, в нижней части корзины всегда есть достаточно анодного металла для обеспечения равномерности осаждения покрытия на катоде. В корзинах цинк срабатывает практически без отходов.

Следует также отметить, что активная поверхность насыпных анодов может быть существенно больше по сравнению с пластинчатыми анодами. Это позволяет соответственно увеличивать токовую нагрузку, не опасаясь пассивирования анодов и тем самым форсировать катодный процесс.

**Для щелочных электролитов цинкования** анодные корзины изготавливаются из обычной малоуглеродистой стали, которая устойчива в щелочных электролитах. Ни в коем случае нельзя делать анодные корзины из нержавеющей стали или других металлов. Стальные анодные корзины, кроме удержания растворимых цинковых шаров, выполняют



**Рис. 2. Анодные контейнеры (корзины) с цинковыми шарами:**  
А – стальной спиральный цилиндрический,  
В – стальной сетчатый цилиндрический,  
С – титановый сетчатый коробчатый

функцию нерастворимого анода, что несколько сдерживает избыточное растворение цинка при электролизе. Стальные корзины при этом могут служить без замены много лет.

Полотняные мешки для улавливания анодного шлама в щелочных электролитах цинкования не применяются. Неизбежно образующийся при цинковании анодный шлам и прочие механические загрязнения удаляют из электролита посредством непрерывной фильтрации последнего со скоростью не менее 1 объема в час. Для фильтрации следует применять полипропиленовую ткань в виде сменных мешков из расчета  $0,5-1\text{ м}^2$  фильтрующей поверхности на  $1\text{ м}^3$  электролита. Фильтровальные мешки можно использовать многократно, подвергая периодической очистке (стирке). Конструкция фильтра может быть любая. В настоящее время на российском рынке работают несколько фирм, продающих фильтровальные системы для самых различных процессов и растворов [1].

Поддерживать заданную концентрацию цинка в щелочном электролите, несмотря на различие в скоростях растворения на аноде и осаждения на катоде цинка\*, очень легко. Достаточно 1 раз в смену анализировать содержание цинка в работающей ванне и, если цинк в ванне растет, то следует часть анодных корзин с цинком - до 30% - заменить на обычные стальные нерастворимые аноды-пластины. Поступление цинка в ванну при этом уменьшится и его концентрация стабилизируется. Если содержание цинка в электролите падает, то следует, наоборот, уменьшить число нерастворимых стальных анодов и/или досыпать корзины цинковыми шарами.

При нормальной загрузке ванны цинкования в 2 смены (16 часов в сутки), извлекать цинковые аноды из ванны цинкования на ночь не обязательно. За счет химического растворения цинка его концентрация в ванне в неработающей щелочной ванне поднимется на 1-2 г/л за 8-10 часов, что допустимо и не нарушает последующую работу ванны. Если цинка будет накапливаться больше, аноды надо время от времени вынимать.

Более, чем 35-ти летний опыт эксплуатации щелочных электролитов с насыпными анодами на Волжском автозаводе показал простоту и надежность в поддержании концентрации цинка в ванне на заданном уровне таким способом. Никогда не возникала необходимость корректировать ванну цинкования окисью цинка.

*Для справки: на Волжском автозаводе работают более 10 установок цинкования с щелочным электролитом с суммарным объемом электролита свыше 250 000 литров и одна установка слабокислого цинкования с объемом электролита 12 000 литров. Все ванны цинкования работают с насыпными анодами.*

Тем не менее, в некоторых «форс-мажорных» случаях, когда нужно оперативно увеличить концентрацию цинка в электролите, расчетное количество окиси цинка необходимо предварительно растворить в подогретой до 50-60°C концентрированной (300-400 г/л) щелочи и после охлаждения добавить в ванну цинкования. Никогда не следует добавлять окись цинка непосредственно в электролит цинкования в силу плохой ее растворимости. Кроме избыточного шлама это ничего не даст. По той же причине, с целью увеличения концентрации цинка в электролите, нельзя добавлять в ванну цинковую пыль (высокодисперсный цинковый порошок). Цинковую пыль иногда вводят в электролит щелочного цинкования в количе-

стве 1-2 г/л совершенно с другой целью - для очистки его от примесей. После 2-3 часов перемешивания электролит с пылью отстаивают, осадок отфильтровывают и выбрасывают.

**Для кислых (слабокислых) электролитов** цинкования анодные корзины изготавливают из титана, который устойчив в этой среде. Титановые корзины могут служить без замены и ремонта много лет.

В кислых электролитах на анодные корзины необходимо надевать полипропиленовые чехлы для улавливания анодного шлама, так как полипропиленовая ткань не препятствует нормальному растворению цинка и поступлению его в электролит. Наличие тканевых чехлов на анодах не исключает необходимость в непрерывной фильтрации электролита. Поскольку анодный цинк в слабокислых электролитах растворяется почти эквивалентно его катодному осаждению, концентрация цинка в ванне изменяется мало. Титан в кислых электролитах имеет пассивную пленку, поэтому его роль в анодном процессе невелика.

Таким образом, использование насыпных анодов для щелочных и слабокислых электролитов цинкования является весьма удачным техническим решением, позволяющим существенно упростить весь производственный процесс, снизить затраты и повысить качество покрытий.

#### **Литература**

1. Информационный каталог производителей и продукции для обработки поверхностей, гальванического производства и производства печатных плат. Выпуск 2-й. Приложение у журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». М, 2006 г.

**В.В. Окулов. Член редколлегии журнала, (Толляти)**

\* Анодный выход по току составляет 100%, а катодный от 55 до 75%.

## **Вопрос: Предъявляются ли специальные требования к источникам тока, применяемым при хромировании?**

**Ответ.**

### **Требования к источникам тока (выпрямителям) при хромировании**

Требования к источникам постоянного тока при хромировании принципиально отличаются от требований к источникам тока для других гальванических процессов. Так, например, если ток, подаваемый от источника тока при цинковании, никелировании, меднении и т.д., имеет пульсации или прерывистость, это не окажет влияния на качество и свойства покрытий. При хромировании пульсации тока или его прерывистость приводят к ухудшению качества и свойств хромовых покрытий, а иногда и вообще к невозможности получения покрытия. Так, например, наличие прерывистости или пульсаций тока приведет к ухудшению сцепления хрома с предыдущим слоем вплоть до отслаивания на тех участках поверхности, где плотность тока понижена. Если в процессе электроосаждения случайно произойдет отключение одной фазы переменного тока, то при нанесении других покрытий это не повлечет за собой появление брака. В то же время при хромировании это немедленно проявится в потускнении покрытия, возникновении шероховатости поверхности хрома и снижении фактической толщины покрытия. Полученные в таких условиях осадки будут иметь пониженные коррозионные свойства и износостойкость.

В случаях получения недостаточной толщины при хромировании или при нанесении толстослойных покрытий с промежуточной механичес-

кой обработкой, бывает необходимость выполнить операцию повторного хромирования (дохромирования). В этом случае требуется плавное увеличение плотности тока от 0-10% от номинального значения до рабочей величины в течение определённого промежутка времени, в противном случае происходит отслаивание (шелушение) хромового покрытия.

Главные три требования к выпрямителю тока, используемому при хромировании, можно сформулировать следующим образом:

- пульсация от переменного тока под нагрузкой от 10% минимально планируемой не должна превышать 5%, а желательно, чтобы она была еще меньше;

- на осциллограмме тока должны полностью отсутствовать отрицательные пики (смена полярности) во всем диапазоне токов и напряжений, используемых при хромировании. Форма кривой выпрямленного тока должна быть максимально близкой к линейной.

- источник тока должен иметь возможность плавного регулирования, начиная с 10% минимально планируемой нагрузки.

Электролиты хромирования со смешанными катализаторами менее чувствительны к прерывистости и пульсациям тока, чем сульфатные.

**Кудрявцев В.Н., Ким В.Е.**

## **Question: Are there any special requirements to the rectifiers used in chromium plating?**

**Answer:**

There are certain requirements:

- 1) Current pulsing under the load of 10% of maximum one or higher should not exceed 5%.
- 2) Current osillogram should not have negative (i.e.anodic) peaks over all range of currents and voltages used in chromium plating. The oscillogram must be as close as possible to rectilinear.
- 3) Smooth current regulation should start from 10% of planned (maximum) load.

**Kudryavtsev V.N., Kim V.E.**

**7,5 летний опыт локальной очистки промывных вод от процессов  
цианистого меднения и цианистого кадмирования  
на «ВАРЗ-400», г. Москва  
Local Purification of Rinse Water in Cyanide Copper and Cadmium Plating  
Lines at «VARZ-400» Plant, Moscow**

В августе 1998 года НПК «Регенератор» поставил на ВАРЗ для проведения опытно-промышленных испытаний две установки локальной очистки стоков (УЛОС) промывных вод от процессов цианистого меднения и кадмирования. УЛОСы работали по системе замкнутого цикла: ПРОМЫВНАЯ ВАННА – УЛОС – ПРОМЫВНАЯ ВАННА. Каждая установка имела по три фильтра объёмом по 50 литров, заполненных на 95 % минерально-углеродным сорбентом (МУС). УЛОС занимает площадь 0,3 м<sup>2</sup>; высота 2 м; вес в полном снаряжении 200 кг; потребляемая мощность 0,3 квт. Испытания проводились при производительности очистки 250 - 500 л в час. Площадь покрываемых деталей составляла 3000 – 4000 м<sup>2</sup> в год.

**Работа УЛОС в технологической схеме гальванических процессов выглядит таким образом:**

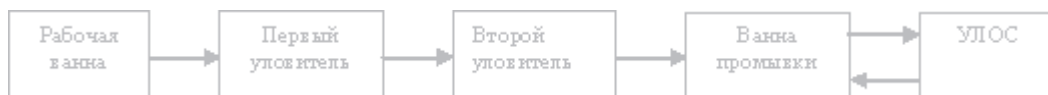


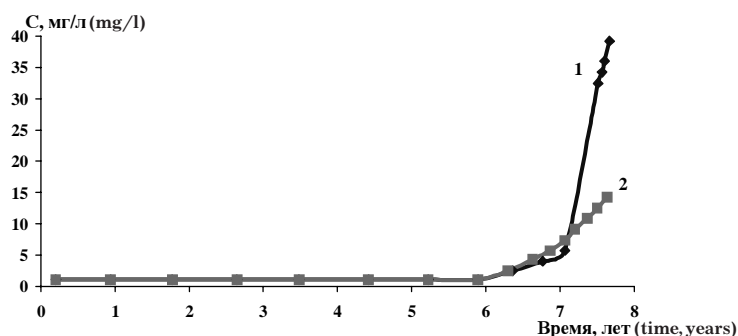
Схема УЛОС представлена на Рис.2.

На Рис.1 представлены результаты очистки промывных вод от ионов меди и кадмия за 7,5 лет непрерывной работы (без регенерации МУСа).

**Очистка от ионов меди и кадмия – зависит от сорбционной способности МУСа**

Так, через 7,5 лет непрерывной работы МУС насытился ионами меди так, что на выходе из УЛОС их концентрация достигла 40 мг/л и пришло время регенерации МУСа. Хотя концентрация ионов кадмия ещё не достигла предельной концентрации (40 мг/л), но ход кривой говорил о том, что предельная концентрация будет достигнута к концу 8 летней работы МУСа. Активность МУСа по очистке промывных вод от цианида за все время его работы остаётся практически на 100 %-м уровне. За время непрерывной работы было очищено около 3,6 тысяч кубометров промывной воды.

Учитывая тот факт, что промывные воды не сбрасывались ни на очистные сооружения завода, ни тем более, в горколлектор и что для очистки и обезвреживания не использовались ни химреактивы, ни дополнительное оборудование, ни людские резервы, экономический эффект от использования УЛОСов на процессах цианистого меднения и цианистого кадмирования составил около 500 тысяч рублей. Если же сравнивать с расходами, которые могли иметь место при традиционном методе обезвреживания (реагентный метод), то экономический эффект составил бы около 4,4 миллионов рублей.



**Рис. 1. Изменение концентраций ионов металлов во времени:  
1. – медь, 2. - кадмий**

**Fig.1. Concentration ions of metals in waste water: 1. -Cu; 2.-Cd**

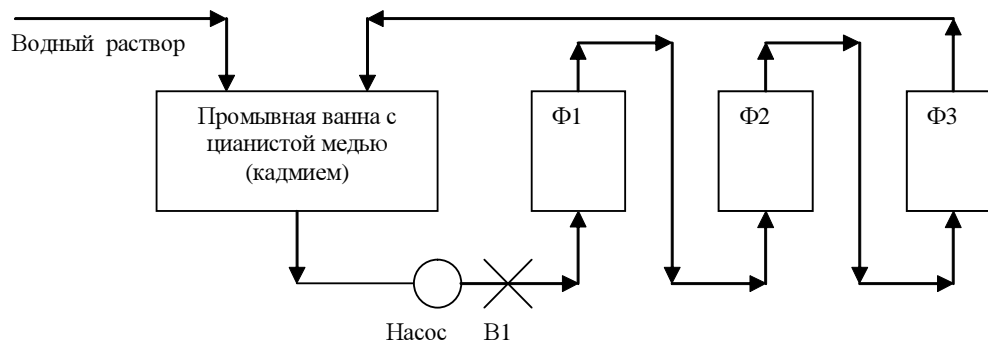


Рис. 2. Схема УЛОС для очистки водного раствора цианистой меди (кадмия)  
Ф1 - Ф3 – фильтры, заполненные МУСом; В 1 – вентиль

От ОАО «ВАРЗ-400»: Шнейдерман Ю.Н.; Ананко Б.А.; Никанорова С.А.  
От НПК «Регенератор»: Нечаев Б.Н.; Нечаев И.Б.; Нечаев А.Б.  
VARZ-factory, Regenerator Co, Voscow, 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: (8-499) 973-91-54

## Рефераты

### Abstracts

### Referate

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

*Влияние сульфат-ионов в кислых электролитах оловянирования на основе метансульфоновой кислоты. On the Role of Sulfate Ion in Acid Tin Methanesulfonate Electrolytes. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –48.*

Показано, что концентрация сульфат-ионов до 2,5 г/л не оказывает какого-либо негативного влияния на процесс осаждения олова в метансульфоновых электролитах, содержащих 130 г/л метансульфоновой кислоты, 30 г/л  $\text{Sn}^{2+}$  и 500-2500 мл/л сульфат-ионов. С помощью поляризационных измерений и циклической вольтамперометрии установлено, что при этих концентрациях сульфатов снижается скорость выделения водорода на катоде и увеличивается скорость осаждения олова при малых перенапряжениях в кинетически контролируемой области.

*Микрогальванопластическое изготовление золотых изделий для применения в механике. Mikrogalvanoformung von Goldbauteilen fuer mechanische Applikationen. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –188.*

Для использования золотых микроизделий для целей механики (например, в качестве зубчатых колес в часах) исследовались различные двойные и тройные гальванически осаждаемые сплавы золота с Cu, Ni, Co, Cd, Fe, Sn, Pd, Bi, Sb, As из специально разработанных сульфитных электролитов. Установлено, что для гальванопластического получения изделий с твердостью более 160 HV<sub>0,1</sub> методом LIGA лучше всего использовать сплав Au-Cd-As (Cd и As по 0,5%), который имеет высокое качество вплоть до толщины в 200 мкм.

*Темный хром – декоративное PVD-покрытие создают индивидуальность в автомобильном сегменте рынка. Dunkles Chrom – Dekorative PVD-Schichten schaffen Individualisierung im Automotivesegment. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –56.*

Разработана технология (фирма “Metallverdlung Wernigerode GmbH”) нанесения системы покрытий гальванический сплав Cu/Ni/Cr + покрытие, наносимое методом PVD, которая не только придает хороший декоративный вид, но и отличается высокой коррозионной стойкостью

(выдерживает 48 часов по GASS-тесту, согласно DIN 50021). Эта система покрытий использована в новом автомобиле VW Passat фирмы “Volkswagen” и придала ему «странный» вид, выделяя его в декоративном смысле среди других автомобилей.

*Электрохимическое удаление сурьмы из аккумуляторных кислот. Часть 3: Результаты опытов по осаждению в лабораторных ячейках. Elektrochemische Antimonentfernung aus Akkumulatorsaeure. Teil 3: Ergebnisse aus Abscheideversuchen in Laborzellen. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –200.*

В ячейках с неразделенными и разделенными электродными пространствами на различных катодах измерялся катодный выход по току сурьмы, осаждаемой либо из модельных электролитов, имитирующих аккумуляторную кислоту (36%-ная серная кислота) с концентрацией сурьмы 3-3000 мг/л, либо из отработанных электролитов, в зависимости от плотности тока и длительности электролиза. Показано, что в ячейках с неразделенными электродными пространствами осаждения сурьмы не наблюдается из-за того, что она на аноде окисляется до 5-ти-валентного состояния, из которого сурьма на катоде не выделяется. Наиболее высокая скорость осаждения сурьмы наблюдается в ячейке с разделенными анионообменной мембраной электродными пространствами на катодах из меди или платины, покрытой медью. В ppm-области (несколько мг/л) при плотности тока 9 мА/см<sup>2</sup> интегральный выход по току сурьмы составляет 0,00044% вплоть до концентрации 0,3-0,4 мг/л олова. В практике обработка старых аккумуляторных растворов этим методом без каких-либо конструктивных новшеств будет стоить 100 евро/м<sup>3</sup>.

*Гальванические и химические наноструктурированные и нанокомпозитные покрытия, предназначенных для замены хромовых покрытий. Compliant Electrodeposited and Electroless Nano-Structured and Nano-Composite Coatings to Replace Chromium Coatings. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –58.*

Статья обзорного характера, в которой приведены трибологические свойства, износостойкость и коррозионная стойкость всех известных

покрытий на основе Ni и Co с такими легирующими компонентами, как W, B, Fe, S, Co и P и включаемыми в покрытия наночастицами из  $Al_2O_3$ , SiC, политетрафторэтилена, алмаза. Все описанные покрытия предназначены для замены Cr-покрытий.

#### **Альтернативные покрытия**

*Горячее цинкование сильно дорожает. Industriecerband Feuerverzinken. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –141.*

Отмечено, что в настоящее время в Германии ежегодно защищается от коррозии с помощью горячего цинкования 1,3 млн. тонн стальных изделий (50 млн. м<sup>2</sup>). В 2005 году стоимость цинка повысилась до 1500 долларов за тонну (в 2003 году – 800 долларов), а также увеличилась цена на энергию. Это привело к значительному подорожанию процесса горячего цинкования, поскольку цинк составляет 30% от общей стоимости процесса, а энергия – 20%. К тому же практически исчерпаны возможности рационализации самого процесса.

*Вакуумные покрытия – «некоторые любят похолоднее». Часть 1. Промышленная концепция установок для нанесения покрытий при комнатных температурах. Vakuumbeschichtung – some like it cold. Teil 1: Industrielles Anlagenkonzept zur Raumtemperaturbeschichtung. // Galvanotechnik. 2005. –96, №8. –1934.*

Подробно описан процесс нанесения твердых и износостойких покрытий с помощью пульсирующего лазерного излучения (PLD), используемого при испарении мишеней из материала-покрытия, и перечислены его преимущества перед методом вакуумного напыления. Показано, что комбинация методов PLD и магнетронного катодного распыления позволяет наносить покрытия с очень высоким уровнем сцепления при комнатной температуре, то есть на подложки из пластмасс или температурочувствительных материалов.

#### **Конверсионные покрытия**

*Защита алюминия без использования шестивалентного хрома. Chrom (VI) freier Schutz fuer Aluminium. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –174.*

Описан процесс “SurTec 650 chromit Al” (фирма “SurTec Deutschland GmbH”), который проводится на базе Cr(III) и уже используется в авиации. Этот процесс пригоден для пассивирования как литых, так и кованных изделий из алюминия, и является идеальной грунтовкой под лакирование. При обработке на поверхности образуется оптически выраженная слегка иридизирующая (с цветами побежалости цвет меняется в зависимости от угла зрения) пленка, обладающая коррозионной стойкостью, удовлетворяющей требованиям MIL 5541 и MIL-DTL-81706 (выдерживает 336

часов солевого тумана по DIN 50021 SS), низким поверхностным сопротивлением (<0,8 мОм/см<sup>2</sup>) и хорошей стойкостью до 100°C.

#### **Анодирование**

*Мировая автомобильная индустрия успешно использует плазменное электролитическое оксидирование. Internationale Automobilindustrie verfolgt die Entwicklung der plasmaelektrolytischen Oxidation. // Galvanotechnik. 2005. –96, №9. –2116.*

Подробно описан плазменно-электролитический способ оксидирования “Keronite”, который позволяет наносить на поверхность изделий из Al, Mg и Ti твердые, износостойкие, коррозионно-стойкие и прочно сцепленные покрытия. В этом методе в качестве электролитов используются низкоконцентрированные, щелочные растворы, не содержащие Cr и тяжелых металлов. Расход энергии: для Mg – 0,02 кВт\*час на покрытие толщиной 1 мкм на площади 1 дм<sup>2</sup>, для Al – 0,15 кВт\*час/мкм/дм<sup>2</sup>. Скорость роста покрытий в пределах 0,5–5 мкм/мин.

#### **Подготовка поверхности**

*Очистка производится легко. Reinigen leicht gemacht. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –100.*

Описаны технические возможности трех новых методов очистки поверхности металлов, разработанных “Sur Tec Deutschland GmbH”. Свободный от силикатов электролитический метод очистки SurTec 170 служит для очистки поверхности Fe и стали, а силикат-содержащий метод SurTec 171 для очистки поверхности Fe, стали и цветных металлов. Процесс SurTec 601 не только хорошо очищает поверхность железа, стали, алюминия и цинка, но одновременно ее и фосфатирует, что в сочетании с последующим лакированием придает поверхности выдающуюся коррозионную стойкость. При этом на стали образуется голубой фосфатный слой, а на алюминии – светло-желтый. Предлагаемые растворы легко разлагаются биологически, что важно с точки зрения требований законодательства к очищающим растворам.

*Очистка перед процессом нанесения покрытий и прупаиванием контактов. Reinigung vor Coating- und Bondprozessen. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –142.*

Перечислены все возможные загрязнения на металлических поверхностях (остатки смолы и активаторов, оловоорганические соединения, соединения серы и аммония, олигомеры, остатки масок; описано их влияние на сцепление основы с покрытием и свойства покрытий и места паек). Также подробно описаны методы оценки чистоты поверхности и различные методы очистки. Большое внимание уделено методу MPC (Micro Phase Cleaning), в котором сочетается очистка в водных и органи-

ческих растворителях. Преимущества: не требуется промывка (отсутствуют сточные воды), очень высокая критическая загрузка растворов, малый расход очистителя и повышенная длительность эксплуатации.

*Практический контроль электролитов в гальванотехнике. Praktische Elektrolytkontrolle in der Galvanotechnik. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –114.*

На семинаре в центре обработки поверхности в г. Швабиш-Гмюнде (сентябрь 2005 г.) были прочитаны доклады по следующим темам: анализ состава электролита никелирования Уоттса с помощью ячейки Хулла; титрования (содержание хлоридов с применением нитрата серебра или тиоцианата калия, потенциометрически,  $H_3BO_3$  с применением NaOH) и гравиметрии (Cu, Fe, Zn), анализ цианистого электролита цинкования по Zn, NaCN и NaOH, контроль цианистых электролитов серебрения и меднения, анализ состава растворов анодирования, использование в гальванике атомно-адсорбционной спектроскопии.

#### Экология

*Новый способ регенерации электролитов для осаждения сплава цинк-никель – свободная от сточных вод циркуляция веществ. Neues Zink-Nickel-Elektrolyt-Regenerier-verfahren-abwasserfreier Stoffkreislauf. // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –205.*

Описан новый метод регенерации электролитов для осаждения Zn-Ni-покрытий “Loema” (“Christ Water Technology Group”), который позволяет создать полностью замкнутый цикл циркуляции в системе электролит – промывная вода – регенерационная установка – электролит. Основным методом служит вакуумный испаритель с тепловым насосом, с помощью которого можно полностью регенерировать промывные воды и сам электролит после длительной эксплуатации. Мощность испарителя может варьироваться в пределах 50–5000 л/час. Метод позволяет значительно увеличить срок службы электролита и повысить качество покрытий.

*Объемносцепленная электродная система. Volumenhaftes Elektrodensystem. Патент DE 10 2004 018 328 A1, 2005.11.10, Германия.*

С целью повышения эффективности процессов обработки сточных вод или приготовления питьевой воды электролитическим методом предложено использовать объемносцепленную систему электродов, состоящих из отдельных электродов полиэдрической формы в количестве до 50 штук, между которыми создается либо ламинарный, либо турбулентный поток обрабатываемой жидкости. В качестве материала анодов – либо Mn, Ti, Ta, Zr, La, Y, Cu, покрытых алмазной пленкой, либо Magneli-фаза ( $Ti_4O_7$  или  $Ti_5O_9$ ). Преимущество предложенной системы электродов перед псевдооживленными (тоже объемносцепленная система)

электродами заключается в том, что эта система меньше загрязняется и работает более стабильно.

#### Общие вопросы

*Структурирование поверхности с помощью фольги. Strukturierung auf Oberflaechen mittels Folie. Патент DE 10 2004 0001 107 A1, 2005.07.28, Германия.*

Для улучшения и облегчения процесса создания микроструктур на поверхностях с сильной топографией (уступы 200–2000 мкм), предложено использовать следующую технологическую схему: нанесение на всю поверхность стартового слоя (например, из Ti методом напыления, приклеивание (или какой-либо другой способ) фоточувствительной фольги по всей поверхности, структурирование с помощью облучения светом, удаление неосвещенной части фольги в растворе соды, осаждение металлического покрытия; удаление освещенной части фольги в щелочи и удаление стартового слоя с непокрытой поверхности методом травления. Предложенный метод может быть использован при изготовлении чипов, сенсоров, MEMS и различных активных и пассивных компонентов на поверхности печатных плат.

*Автомобиль и гальванотехника в Германии: Куда идешь? Automobil und Galvanotechnik in Deutschland: Quo vadis? // Galvanotechnik. 2006. –97, №1. –124.*

На дне автомобиля в Штуттгарте (24 ноября 2005 года) были сделаны доклады по следующим темам: алюминирование из апротонных электролитов, как решение проблемы водородной хрупкости; декоративные поверхности в автомобилях, созданные с помощью различных гальванических покрытий; функциональные покрытия для двигателей; замена Pb- Cd-покрытий и Cr(VI); электрохимия в автомобиле (аккумуляторы, топливные элементы); надежность и менеджмент качества и др.

*Swissgalvanic – что полезного может дать новый логотип общества без каких-либо мероприятий. Swissgalvanic – Was nuetzt das neue Verbandserscheinungsbbild ohne Massnahmen? // Galvanotechnik. 2005. –96, №9. –210.*

На генеральной ассамблее швейцарских гальваников 19 июня 2005 года обществу гальванотехники было присвоено новое название “Swissgalvanic” и логотип. Считается, что это более удобное название и логотип приведет к повышению качества продукции и ответственности при проведении исследовательских работ, а также повысит рейтинг Швейцарской гальваники в мире.





**3-я Международная специализированная  
выставка и конференция  
ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**

**12-14 апреля 2006  
Москва, Конгресс-центр ЦМТ**

12-14 апреля 2006 в Конгресс-центре ЦМТ в Москве с успехом прошли 3-я Международная специализированная выставка и конференция ExpoCoating - «Покрытия и обработка поверхности».

Организаторы выставки и конференции – международные выставочные компании «Примэкспо» и ITE Group Plc при содействии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Российского и Московского Химических Обществ им. Д.И. Менделеева.

Официальную поддержку проекту ExpoCoating в этом году оказали Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии и Российский союз химиков.

Министр образования и науки Российской Федерации А.А. Фурсенко отметил в приветствии к участникам и гостям выставки: *«Рост экономики России трудно представить без активного развития промышленности и науки. Важную роль в этом процессе играют узкоспециализированные промышленные выставки, что доказывает проект ExpoCoating – "Покрытия и обработка поверхности". Обмен опытом и встречи ведущих специалистов в области обработки поверхности способствуют внедрению новых технологий и обеспечению безопасности в промышленности, повышению профессионализма кадров, развитию российской науки».*

По словам Президента Российского Союза химиков В.П. Иванова, *«Проект ExpoCoating позволяет компаниям расширять рынки сбыта, привлекая новые технологии и оборудование, создавая благоприятные условия для взаимовыгодного сотрудничества России с другими странами».*

**Тематические разделы выставки:**

**1 Процессы и покрытия:**

- Шлифование, полирование, процессы пескоструйной и дробеструйной обработки
- Химическая и электрохимическая подготовка поверхности
- Временная защита и консервация
- Снятие покрытий
- Конверсионные покрытия



- Электролитические покрытия
  - Химические (автокаталитические) металлические покрытия
  - Механические и термодиффузионные покрытия
  - Металлизация физическими методами
  - Покрытия из расплавов
  - Лакокрасочные, полимерные, порошковые и другие органические покрытия
  - Анодирование
  - Оксидирование
  - Гальванопластика
  - Экология при обработке поверхности и нанесении покрытий
  - Термическая и термохимическая обработка
  - Электрохимические методы обработки поверхности (в т.ч. ЭХО, ЭХРО)
- 2. Химикаты и материалы для:**
- Очистки, предварительной, промежуточной и окончательной обработки
  - Нанесения покрытий
  - Решения экологических проблем
- 3. Оборудование для:**
- Подготовки поверхности
  - Нанесения покрытий
  - Регенерации растворов и электролитов, очистки сточных вод
  - Обработки и утилизации твердых отходов
- 4. Вспомогательное оборудование и комплектующие:**
- Источники тока, насосы, фильтры, ТЭНы, пресс-фильтры и т.д.
  - Средства защиты и одежда
- 5. Контрольно-измерительная аппаратура:**
- Толщиномеры, приборы для контроля качества и свойств покрытий, для анализа электролитов, добавок и сточных вод и т.п.
- А также:**
- Клеи
  - Герметики
  - Компаунды
  - Каучуки
  - Эластомеры
  - Полиэфирные смолы

В этом году свои достижения на выставке представили 137 компаний из 15 стран мира, в том числе из Украины, Японии, Франции, США, Великобритании, Индии, Швейцарии, Швеции и других стран. Впервые на российском рынке дебютировали компании: Eisenmann, один из ведущих международных поставщиков систем для окончательной обработки поверхности, CSM instruments, Eko Boya San, ELFI Group, Europe Environnement, Rosler Oberflächentechnik, Smart Systems и Warcof.

Количество посетителей превысило 5 400 человек.

### **Деловая программа выставки**

12 апреля прошла пресс-конференция, посвященная открытию выставки и конференции. Зав. кафедрой Технологии Электрохимических Производств РХТУ имени Менделеева, Председатель оргкомитета конференции, профессор В.Н. Кудрявцев подчеркнул, что «в любых отраслях промышленности при производстве любых изделий их поверхность подвергается тому или иному методу (виду) обработки, а для улучшения функциональных свойств на изделия (детали) наносят те или иные покрытия. Поэтому данные профессиональные выставка и конференция действительно являются уникальными – с одной стороны здесь собрались ведущие компании и специалисты-профессионалы в одной, достаточно узкой области - обработки поверхности и создания покрытий, а с другой, производимая ими продукция используется практически во всех отраслях промышленности, начиная от производства товаров народного потребления, сантехники, ювелирных изделий и до радиотехники, электроники, машиностроения, авиа- и ракетостроения. Особенностью выставки ExpoCoating является то, что на ней представлены практически все компании, поставляющие сегодня продукцию в этой области на Российский рынок».



Поэтому данные профессиональные выставка и конференция действительно являются уникальными – с одной стороны здесь собрались ведущие компании и специалисты-профессионалы в одной, достаточно узкой области - обработки поверхности и создания покрытий, а с другой, производимая ими продукция используется практически во всех отраслях промышленности, начиная от производства товаров народного потребления, сантехники, ювелирных изделий и до радиотехники, электроники, машиностроения, авиа- и ракетостроения. Особенностью выставки ExpoCoating является то, что на ней представлены практически все компании, поставляющие сегодня продукцию в этой области на Российский рынок».

На официальной церемонии открытия выставки участников и гостей приветствовал Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессор В.А. Колесников.

В рамках выставки прошла конференция «**Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность**». С докладами выступили ведущие специалисты из России (Москва, С-Петербург, Казань, Киров, Тамбов, Владимир), Англии, Франции, Италии, Германии, Чехии, представившие эксклюзивную и наиболее полную информацию о последних научно-технических достижениях в области гальванотехники, обработки поверхности, оборудования, технологий, их практическом применении в промышленности и в управлении производством. На конференции были рассмотрены экономические и экологические аспекты применения различных технологий нанесения покрытий и обработки поверхности, которые необходимо учитывать в современном производстве, обсуждались условия и мероприятия, позволяющие оптимизировать расходы при достижении наилучшего качества и конкурентоспособности продукции и создании высокоэффективного производства, отвечающего современным экологическим требованиям.

В конференции приняли участие 144 делегата из 121 организации 63 городов России, а также из Латвии, Литвы, Украины, Беларуси, Казахстана, Молдовы и Армении. Среди делегатов были представители таких крупнейших российских предприятий и организаций, как ПО «ГАЗ» (Н.Новгород), ОАО «РПКБ», Каменский Приборостроительный Комбинат (Каменск-Уральский), ФГУП НПО Автоматики и НИИ Радиотехники (Москва), ОАО «Волжский электромеханический завод», Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк), Ярославский завод дизельной аппаратуры (Ярославль), ОАО «КАМАЗдизель», ФГУП «Точмаш», ОАО «Кольская металлургическая компания» и ФГУП «КГ им. Горбунова» (Мурманск), ОАО «Мозырский МПЗ» (Беларусь).



**Торжественный вечерний прием по случаю открытия выставки и конференции**

На вечернем приеме в ресторане «Русский» Центра Международной Торговли организаторы наградили лучшие компании-участницы памятными дипломами.

НОМИНАЦИЯ	ПОБЕДИТЕЛЬ
За лучший дизайн стенда	ЗМ РОССИЯ
За архитектуру стенда (функциональность и эстетика)	ПРОМКОМПЛЕКТ
За самую активную работу на выставке	ITALCHIMICI
За оригинальное использование своей продукции в дизайне стенда	КОНТРАКОР ТЕХОСНАСТКА ЦНИИ технологии судостроения

**Участники о выставке:**

*«Самая успешная для нас выставка в этом году»!*

**П.В. Козик, Директор  
«Мобил строй»**

*«Лучшая выставка в России. А «Примэкспо» - лучшая компания»!*

**А.Н. Попов, Представитель в России  
Serfilco**

## **Гальванотехника и обработка поверхности**

*«Очень довольны выставкой. Было много интересных контактов. Думаем, что будущее за такими специализированными выставками».*

**Peter Senger, Генеральный директор  
Smart systems**

*«Организация хорошая: были приглашены посетители, являющиеся специалистами в данной отрасли и нашими потенциальными партнерами».*

**В. Тиматков, Зам. генерального директора  
Alta**



### **Результат 2006 года:**

83% участников приняли решение об участии в выставке 2007 года

95% участников отметили количество и компетентность посетителей

98% участников высоко оценили уровень организации выставки

### **ПОСЕТИТЕЛИ**

За 3 дня выставка и конференция 2006 года привлекли внимание более 5 400 специалистов, занятых в различных отраслях промышленности, из всех регионов России, СНГ и из-за рубежа.

#### **География посетителей**

	%%
Москва	43,2
Центральный округ	23,2
Нижний Новгород и Поволжье	10,1
Санкт-Петербург и Северо-Запад	6,7
Екатеринбург и Урал	4,2
Новосибирск и Сибирь	2,9
СНГ	2,7
Зарубежье	3,5
Ростов-на-Дону и Северный Кавказ	1,8
Хабаровск и Дальний Восток	1,3
Страны Балтии	0,4
	100,00

**Основные виды деятельности компании-посетителей:**

	%%
Производство	76,1
Научно-исследовательская деятельность	25,3
Ремонтно-эксплуатационные услуги	12,7
Торговля	11,3
Информационные / консультационные услуги	4,9
Другое	1,7

**Сфера деятельности компаний-посетителей:**

	%%
Авиация и авиастроение	20,6
Станкостроение и машиностроение	19,2
Приборостроение	18,7
Металлургическая и металлообрабатывающая промышленность	16,4
Химическая промышленность	13,2
Нефтегазовая промышленность	12,7
Электронная промышленность	11,9
Строительство	10,8
Автомобилестроение	9,2
Железнодорожный транспорт	8,6
Электроэнергетика	7,0
Другое	6,9
Коммунальное хозяйство	4,1
Топливная промышленность	1,3
Транспортные услуги	0,7

**Должностной статус посетителей:**

	%%
Руководитель	45,1
Инженерно-технический работник	35,4
Научный сотрудник	5,3
Менеджер по маркетингу	4,7
Менеджер по закупкам	3,8
Менеджер по продажам	3,6
Другое	2,1