

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №4 за 2006 год

Осаждение металлов и сплавов	Неэлектролитическое ламельное цинковое покрытие. <i>Зильберштейн И.Л., Новоселова Л.М.</i>
Экология	Электрохимическая утилизация цианидных растворов серебрения. <i>Кругликов С.С., Казакова К.В., Плешивцева А.М.</i> Хромсодержащие отходы гальванических производств как сырьевая база для получения хромата свинца. <i>Горева Т.В., Хранилов Ю.П.</i> О причинах загрязнения конденсата при очистке сточных вод гальванического производства методом вакуумного выпаривания. <i>Домрачев Р.А., Фирсова Л.П., Шишкина С.В.</i>
Обработка поверхности	Магнитно-абразивная обработка как способ модификации поверхности металлов. <i>Никитин К.Н., Блюхер Г.М., Климов А.А., Шлепов И.А.</i>
Ответы на вопросы читателей	О мерах по уменьшению штрафов за превышение норм содержания вредных веществ в сточных водах гальванического производства. <i>Перелыгин Ю.П.</i> Об определении в производственных условиях выхода по току при цинковании. <i>Павлов М.Р.</i>
Производственный опыт	Об эксплуатации генератора цинка в технологии цинкования из щелочных бесцианистых электролитов. <i>Филатов Л.</i>
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов.
Хроника	Информация о конференции «Совершенствование технологии гальванических покрытий» в г.Кирове, сентябрь 2006 г. Информация о конференции в г.Тамбове на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица.

Неэлектролитическое ламельное цинковое покрытие

Зильберштейн И.Л. Новоселова Л.М.

Описаны состав, свойства и назначение защитного цинкلامельного покрытия, обладающего рядом специальных свойств и не содержащего соединений тяжелых металлов, запрещенных в автомобильной промышленности. Указаны ограничения к применению цинкلامельного покрытия.

Nonelectrolytic Lamel Zinc Coatings

Silberstein I.L., Novoselova L.M.

Zinclamel "Delta" coating developed by "Dorcen MKS-Systems" meets the Requirements EU 2000/53/EEC of European Parliament and Council which prohibits the use of hexavalent chromium. The coating consists of the basic layer and, if necessary one or more additional layers which provide special properties: wear resistance, corrosion and chemical stability, color, etc. Basic layer contains over 70% of zinc powder, up to 10% of aluminium powder and organic binder.

The coating is applied by dipping or by spraying with subsequent heating to a temperature of 180 to 240°C. The coating 9 to 10 μm thick has very good protective ability – over 700 hrs in Salt-spray chamber, high thermostability at temperatures above 150°C and high permeability for hydrogen. The latter property facilitates the desorption of hydrogen absorbed by the base metal in the course of pre-

treatment stages: pickling and activation. There is no hydrogen absorption by the base metal during the formation of the coating. An inorganic (zinc) layer of the coating is stable at 200°C. Ductility of the coating is sufficient for bolts and nuts. Lamel zinc coating can be applied to all nonferrous metals including pig iron and to high-strength steel, aluminium and its alloys. There is a limitation for the use of the coating – it should not be used for parts made of steel, changing its mechanical properties at temperature above 180°C, as well as for parts subjected to subsequent welding, painting or having contact with magnesium or copper. The coating is used on industrial scale by car manufacturers: Volkswagen, Volvo, BMW, Toyota, Bosh, KIA, General Motors, etc. as a protective coating for car parts and other products. Industrial coatings Plant in (Togliatti) has purchased corresponding equipment and put it into action.

В промышленно развитых странах остро стоит проблема защиты деталей автомобиля от коррозии. Эта задача решается самыми различными способами, в числе важнейших – защита деталей автомобиля металлическими и химическими покрытиями. Одним из наиболее широко распространенных является электролитическое цинкование, применяемое для защиты черных металлов от коррозии.

В соответствии с изменяющимися требованиями постоянно совершенствуются технология электроосаждения цинка и применяемые материалы. Возросшие экологические требования привели к созданию и широкому применению нецианистых щелочных и слабокислых электролитов, обеспечивающих высокие защитные и декоративные свойства покрытия. В частности, покрытия из щелочных электролитов с добавками типа НТЦ-Р и последующим радужным хромированием обеспечивают коррозионную защиту стальным изделиям в солевом тумане в течение более 300 часов.

Одновременно с работами по совершенствованию технологии и улучшению свойств цинкового покрытия развивалось и другое направление – разработка новых видов высокотехнологичных, обладающих хорошими декоративными и функциональными свойствами (защитные свойства, износостойкость и др.) покрытий, лишенных недостатков традиционного цинкового покрытия.

Получили развитие механический и термодиффузионный способы нанесения цинковых покрытий, для которых характерно отсутствие наводороживания покрываемой основы.

Требование Директивы ЕС 2000/53/ЕЭС Европейского парламента и Совета от 18 сентября 2000 года о старых автомобилях запрещает наличие в материале деталей автомобиля и их покрытий некоторых тяжелых металлов. В частности, с июля 2007 года вводится запрет на присутствие в покрытиях соединений шестивалентного хрома. В связи с этим на первое место в области

нанесения покрытий вышла задача по исключению соединений шестивалентного хрома, который используется также и в технологиях нанесения лакокрасочных покрытий и, в некоторых случаях, для повышения защитных свойств фосфатных покрытий.

Это требование активизировало разработку пассивирующих составов, не содержащих хром (VI). В настоящее время уже используются составы на основе хрома (III), такие, как «Хромит 2А» (ООО «Арбат», Тольятти), «АР-8» (Атотех-Хемета, Вильнюс), «TriPass ELV-1000» (Mac Dermid) и некоторые другие.

В ходе поиска гальванических покрытий, отвечающих постоянно повышающимся требованиям автомобильной промышленности к качеству, уже в 1975-1978 годах было положено начало исследованиям в области нанесения чешуйчатого цинка неэлектролитическим путем. Первоначально эти покрытия содержали хром (VI), однако, к началу 80-х он уже был полностью исключен.

Разработанная компанией «Dorken MKS-Systeme» система ламельного (чешуйчатого) цинкового покрытия ДЕЛТА (далее «цинкламельное» покрытие) состоит из базового слоя и, при необходимости, одного или нескольких дополнительных слоев, придающих покрытию специальные свойства: фрикционные, коррозионную и химическую стойкость, цвет и т.д.

Базовый слой наносят на предварительно очищенную поверхность деталей путем их окунания в высокодисперсную суспензию смеси цинкового и алюминиевого порошков в связующем материале или ее напыления с последующим нагревом деталей до температуры от 180 до 240 °С для сушки и отверждения.

Твердое базовое покрытие содержит более 70 % цинкового порошка, до 10 % алюминиевого и связующий органический материал. Покрытие состоит из множества слоев, алюминиевых и цинковых чешуек толщиной несколько десятых микрон и шириной около 10 мкм, соединенных электропроводящим связующим компонентом. Слои расположены параллельно друг другу и поверхности детали. Малый размер чешуек позволяет наносить покрытие толщиной от 4 мкм.

Электропроводность металлических чешуек и небольшое количество связующего материала обеспечивают электропроводящие свойства покрытия, а его более электроотрицательный потенциал по отношению к железу в совокупности с барьерной защитой определяют высокие защитные свойства цинкламельного покрытия.

Цинкламельное покрытие также, как и цинковое электролитическое, является анодом по отношению к железной основе, в случае повреждения оно подвергается коррозии в первую очередь,

обеспечивая основе электрохимическую защиту. Непроводящие ток продукты коррозии цинка проявляют свойства уплотняющего слоя, заполняя микроразрывы между слоями чешуек, ослабляют электрическую связь между ними и тормозят процесс электрохимической коррозии, придавая покрытию надежные барьерные защитные свойства.

Современные системы ламельных покрытий обеспечивают коррозионную стойкость свыше 700 часов в солевом тумане при толщине покрытия 9-10 мкм, при этом базовое покрытие обеспечивает защиту металла от красной коррозии (но не от белой) и может применяться самостоятельно для деталей. Для защиты деталей от белой коррозии или для придания поверхности специальных свойств на базовый слой цинкламельного покрытия наносится дополнительный «покровный» слой на органической или неорганической основе.

Следует отметить и другие важные свойства цинкламельного покрытия:

- Высокая термостойкость базового покрытия при температуре свыше 150 °С в течение длительного времени;

- Термостойкость неорганического покровного слоя при 200 °С в течение 2000 часов;

- В процессе нанесения покрытия не образуется и не внедряется в металл водород, что исключает опасность образования трещин, вызванных внутренними напряжениями;

- Покрытие обладает высокой водородной проницаемостью, что делает возможной десорбцию водорода, абсорбированного металлом в процессе предварительного травления или активации в растворе кислоты (если оно выполнялось);

- Покрытие обладает пластичностью, обеспечивающей его сохранность в резьбовых соединениях, что в сочетании с высокой коррозионной стойкостью при небольших толщинах позволяет широко применять его при изготовлении метизов;

- Покрытие осаждается как на наружных поверхностях, так и во внутренних полостях;

- Покрытие можно придать разный цвет в зависимости от требований заказчика;

- Можно осаждать покрытие с заданным коэффициентом трения;

- Покрытие не содержит соединений шестивалентного хрома и других экологически вредных тяжелых металлов и полностью соответствует директиве ЕС 2000/53/ЕЭС Европейского Парламента и Совета по старым автомобилям.

Указанные свойства определяют назначение и область применения цинкламельного покрытия. Оно применяется как для защиты от коррозии, так и для улучшения внешнего вида, обеспечения работоспособности резьбовых соединений, снижения контактной коррозии в соединениях деталей из чер-

ных металлов и алюминия и его сплавов, придания специальных свойств (электроизоляционных, стойкости к агрессивным химическим веществам, истиранию, заданных коэффициента трения и цвета).

Цинкلامельные покрытия можно осаждать на детали из углеродистой и низколегированной стали, из высокопрочных сталей без ограничения по классу прочности, на детали из чугуна и алюминия, штампованные гнутые, литые, пружинные и крепежные детали, габариты которых позволяют помещать их в термопечь.

Цинкلامельное покрытие не наносят на детали, изготовленные из высоколегированных инструментальных сталей, пружинных сталей, изменяющих механические свойства при нагреве выше 180 °С, на детали, предназначенные под последующую сварку и окраску, и на детали, контактирующие с деталями из магния и меди.

Технологичность процесса нанесения, уникальные свойства и универсальность позволяют цинкلامельному покрытию уверенно занять достойное место в ряду других известных покрытий.

В настоящее время покрытие ДЕЛЬТА, нанесенное по технологии «Dorken MKS-Systeme», защищает от коррозии детали автомобилей, оборудования и другой продукции компаний Фолькс-

ваген, Вольво, БМВ, Тойота, БОШ, КИА, Дженерал Моторс и многих других.

Определена большая номенклатура деталей автомобилей ВАЗ, на которых электролитическое цинковое покрытие целесообразно заменить цинкلامельным. Проведены успешные испытания деталей с покрытием ДЕЛЬТА, нанесенным на вновь построенном в г. Тольятти Заводе Индустриальных Покрытий (ЗИП).

Основными нормативными документами для цинкلامельного покрытия являются:

Формуляр испытаний Союза немецких автомобилестроителей VDA 235-104 «Не содержащие хром (VI) способы защиты поверхности для соединительных элементов с метрической резьбой»,

Немецкий стандарт ДИН EN ISO 10683:2000 «Соединительные элементы. Покрытия из слоистого цинка, нанесенные не электролитическим методом»,

Инструкция ОАО «АВТОВАЗ» И 37.101.1471-2005 «Ламельное цинковое покрытие».

**ООО «Завод индустриальных покрытий»
г.Тольятти Самарской обл., Россия
Industrial coatings Plant, Togliatti, Russia**



Компания «СОНИС»

ООО, г. Москва, 115184, Руновский пер., 7

• Тел.: (495) 545-76-24, 51-746-51, 95-95-120 (факс)
• www.sonis-co.ru • E-mail: antikorr-best@yandex.ru

Компания «СОНИС» предлагает к внедрению новейшие технологии для химико-гальванических и окрасочных производств и **поставляет** предприятиям России и Белоруссии (со склада в Москве) и Украины (со склада в Харькове) специальные химические составы, блескообразующие и другие **добавки мирового класса** для процессов:

- | | |
|-----------------|------------------|
| ➤ ЦИНКОВАНИЕ | ➤ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ |
| ➤ МЕДНЕНИЕ | ➤ ТРАВЛЕНИЕ |
| ➤ НИКЕЛИРОВАНИЕ | ➤ ХРОМАТИРОВАНИЕ |
| ➤ ХРОМИРОВАНИЕ | ➤ ФОСФАТИРОВАНИЕ |

Внедрение современных технологий обеспечит: а) расширение рабочих параметров процессов подготовки и нанесения покрытий и других обработок поверхности; б) повышение качества наносимых покрытий; в) улучшение экологических показателей производства.

ЛУЧШИМ В ОТРАСЛИ — ЛУЧШИЕ ДОБАВКИ!

Электрохимическая утилизация цианидных растворов серебрения

Кругликов С.С., Казакова К.В., Плешивцева А.М.

Изучен процесс извлечения серебра из отработанного цианидного электролита предварительного серебрения. Показано, что при проведении электролиза в ячейке с разделенными катионитовой мембраной катодным и анодным пространствами можно предотвратить анодное окисление цианида и нежелательное снижение pH электролита. Таким образом, исключается возможность выпадения в осадок соединений серебра и выделения паров цианистого водорода.

Electrochemical utilization of spent silver cyanide plating solutions Kruglikov S.S., Kazakova K.V., Pleshivtseva A.M.

Complete recuperation of silver from spent plating solutions is possible provided excess of free cyanide is contained in the solution and prevents precipitation of insoluble silver compounds. Therefore an insoluble anode was placed into a half-cell with cationic membrane in some experiments. The membrane prevents an access of cyanide ions and silver cyanide complex to the anode, thus eliminating their anodic oxidation. Experimental data (Table 1) confirm this statement. Cathodic deposition of silver is gradually slowing down as the concentration of silver ions is decreasing (Fig.1). The behaviour of

solution pH depends on the presence of the membrane: it is increasing during the electrolysis in the divided cell and decreasing in the absence of the membrane (Fig.4). Oxidation of cyanide at the stainless steel anode proceeds with high rate (Fig.3). Therefore the use of the membrane, at least during the initial stage of the electrolysis is quite essential. At the same time the membrane prevents too fast decrease of solution pH and thus excludes the risk of the evolution of hydrogen cyanide gas. The membrane may be removed, when the silver content in the solution falls down by 90 % (Fig 2).

Введение

При утилизации электролитов серебрения, непригодных для дальнейшей эксплуатации, основная задача - 100%-ная рекуперация серебра, желательна в форме, позволяющей возратить его в технологический процесс. Удобным методом утилизации цианидного электролита является катодное осаждение серебра. Однако в ходе параллельно протекающей на аноде реакции окисления цианида расходуется значительное количество ионов гидроксила (реакции 4-5), что может привести к существенному снижению pH раствора. Поскольку цианистоводородная кислота является весьма слабой (рК⁻9,2), то уже при pH≤10 из раствора

выделяются высокотоксичные пары циановодорода. Другим нежелательным последствием анодного окисления цианида может быть образование нерастворимой соли AgCN - когда количество ионов CN⁻ будет уже недостаточно для связывания всего серебра в комплекс [Ag(CN)₂]⁻.

Оптимизация процесса утилизации предполагает предотвращение окисления цианида, т.е. управление его концентрацией по мере удаления ионов серебра из раствора, а также поддержание pH на достаточно высоком уровне. В данной работе для этой цели использовали комбинацию электролиза с анодом, находящимся в утилизируемом растворе, и электролиза в ячейке с разделенными

анодным и катодным отделениями. Электролиз проводили в 2 стадии. На первой стадии использовали электролизер с катионитовой мембраной (рис.1). Утилизируемый раствор находился в катодной камере, а анодная камера содержала раствор щелочи. Благодаря этому анионы AgCN^- не имели доступа к аноду и не могли окисляться, не происходило и снижения pH утилизируемого раствора в процессе электролиза. На второй стадии использовали электролизер без мембраны (рис.2). В ходе электролиза продолжалось осаждение серебра на катоде и параллельно шло окисление цианида на аноде.

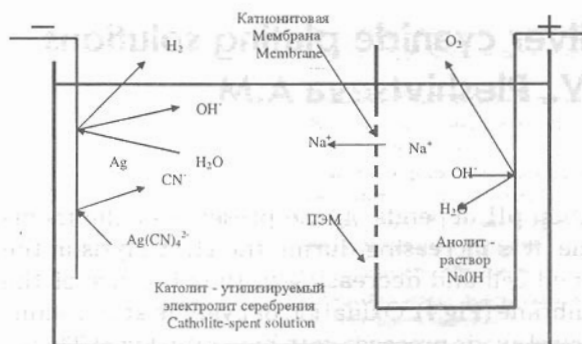


Рис.1 Схема электролизера с катионитовой мембраной.
Fig.1 Two-compartment cell with cationic membrane

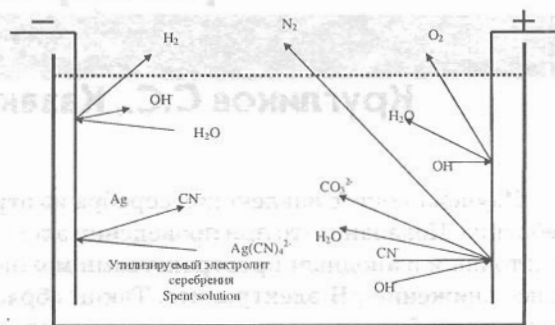


Рис.2 Схема электролизера без мембраны.
Fig.2 Non-divided cell

нение содержания серебра в растворе в процессе электролиза. Для утилизации был выбран электролит предварительного серебрения, длительное время эксплуатировавшийся на одном из московских заводов. Там использовали нерастворимые аноды, а корректировку электролита производили добавлением гидроксида и дигидрокарбоната калия. Ввиду этого в растворе накопилось большое количество карбонатов и других примесей.

Методика экспериментов

При проведении эксперимента в качестве электролизера использовали стакан (350 мл), в котором находился никелевый катод (14-15 см²). На первой стадии анод из нержавеющей стали (9 см²) находился в погружном электрохимическом модуле (ПЭМ), который помещался внутри стакана (рис.1) и содержал раствор гидроксида натрия (98 мл) с начальной концентрацией 40 г/л. На второй стадии ПЭМ удалялся из стакана и анод находился непосредственно в утилизируемом растворе (рис.2).

Электролиз проводили при силе тока 0,3-1 А до прекращения осаждения серебра на катоде. В ходе опытов периодически измеряли pH раствора, концентрацию свободного цианида, а также количество выделившегося на катоде серебра. На основании полученных данных рассчитывали изме-

Результаты экспериментов и их обсуждение

Как видно из схемы на рис.2, в процессе электролиза в электролизере без мембраны на катоде осаждается серебро (т.е. происходит его извлечение из электролита), а на аноде - превращение цианида в нетоксичный карбонат (Na_2CO_3). Необходимого замедления окисления цианида можно достичь, отделив анод от утилизируемого раствора катионитовой мембраной (рис.1). Одновременно предотвращается снижение pH утилизируемого раствора, т.к. в него из анодного пространства через мембрану переходят ионы щелочного металла - натрия.

Результаты изменения pH раствора, концентрации свободного цианида и количества выделившегося на катоде серебра при электролизе представлены в таблице.

Таблица 1. Результаты, полученные при электролизе цианидного электролита предварительного серебрения.

Table 1. Experimental results for the electrolysis of silver cyanide solution

Расположение Анода Location of anode	t, ч t, hr	I, А	m_{Ag} , г m_{Ag} , g	Q, Ач/л Q, Ah/L	C_{CN} , моль/л C_{CN} , mole/L	pH	C_{Ag} , моль/л C_{Ag} , mole/L
1	2	3	4	5	6	7	8
Внутри ПЭМ Inside the immersed half-cell	0	0	0	0	1,70	12,80	0,054
	2,50	1,00	1,20	2,14		14,50	0,022
В утилизируемом растворе In the cyanide solution	4,80	0,30	1,40	4,07		14,00	0,017
	8,70	0,30	1,70	7,42	0,62	13,80	0,009
	9,70	0,30	1,80	27,60	0,50	13,80	0,006
	11,70	1,00	1,90	33,31	0,42	13,50	0,003
	15,70	1,00	2,00	44,74	0,26	13,50	0,001
	18,80	1,00	2,05	53,60		13,50	0

Список обозначений в таблице: t, продолжительность электролиза, (time, hr); I, сила тока (current), А; m, привес катода (количество выделившегося серебра), (weight of silver deposit, g); Q, количество прошедших ампер-часов в расчете на 1л, (electric charge passed through the plating solution, Ah/l); C_{CN} , концентрация свободного цианида в анолите, (concentration of free cyanide, mole/l); C_{Ag} , концентрация ионов дицианоаргентата в католите (silver content in the solution, mole/l).

Данные в колонках 4-7 относятся к утилизируемому электролиту. На основании данных, приведенных в таблице 1, были построены графики зависимости количества выделившегося на катоде серебра (рис.3), изменения концентрации ионов дицианоаргентата (рис.4) и свободного цианида (рис.5) в утилизируемом растворе, а также значения pH от количества прошедшего электричества (рис.6). На этих рисунках приведены данные, полученные при двухстадийном последовательном электролизе. Ход кривых за первые 2,14 Ач/л характеризует изменения, происходящие при электролизе в растворе, в котором находился ПЭМ с анодом. При последующем электролизе ПЭМ из электролизера удалялся, анод находился непосредственно в цианидном растворе.

Данные, приведенные на рисунках 5 и 6 в таблице показывают, что удаление ПЭМ из ячейки резко изменяет характер двух последних зависимостей - прекращается анодное окисление цианида и изменяется на противоположное направление изменение pH в процессе электролиза (см. начальные участки кривых на рис.5 и 6).

Следует подчеркнуть, что в утилизируемом растворе начальная концентрация ионов серебра (5,6г/л) соответствует весьма низкой молярной концентрации - 0,055 моль/л. При комнатной температуре в перемешиваемом растворе такой концентрации предельный ток диффузии должен иметь порядок ~ 0,1 А/дм². Оценочная величина

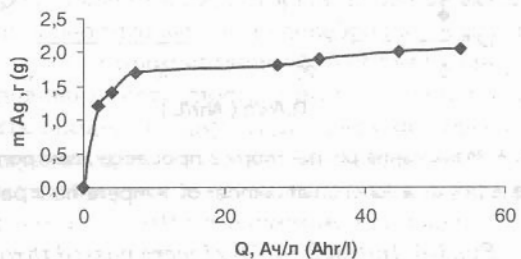


Рис.3 Изменение массы осажденного на катоде серебра в процессе электролиза раствора

Fig.3 Weight of silver deposit as a function a number of Ampere-hour per 1L

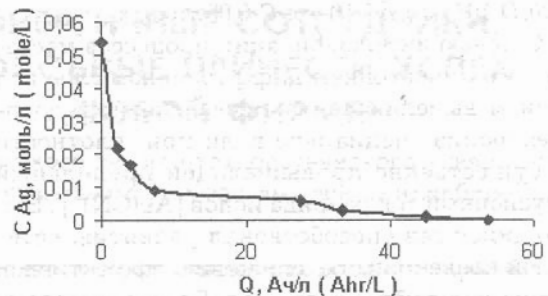


Рис.4 Зависимость концентрации серебра в растворе от количества пропущенного электричества.

Fig.4 Concentration of silver complex as a function a number of Ampere-hour per 1L

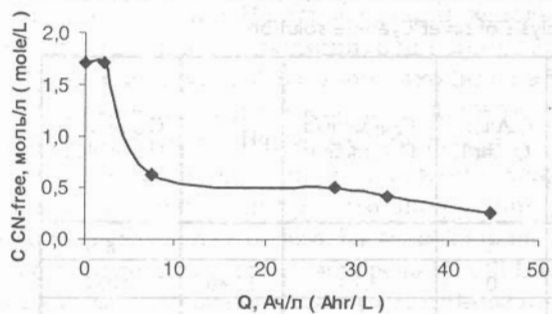


Рис.5 Зависимость изменения концентрации свободного цианида от количества пропущенного электричества.

Fig.5 Concentration of free cyanide as a function a number of Ampere-hour per 1L

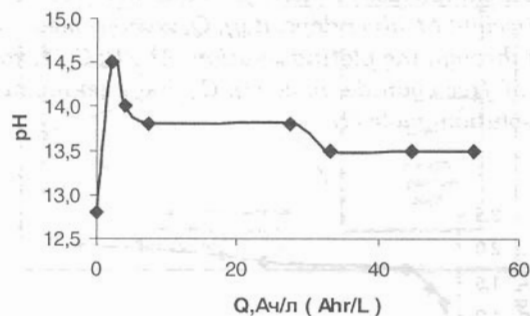


Рис. 6 Изменение pH раствора в процессе электролиза.

Fig. 6 pH as a function at number of Ampere-hour per 1L

Fig.3-6. Initial 2.14 Ah/l were passed through the cell with membrane. After that the electrolysis continued in the non-divided cell.

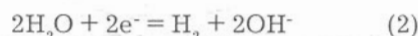
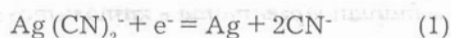
предельного тока диффузии была рассчитана по формуле: $I_{пр.диф} = nFD/\delta C$, где при расчете принимали n 1, F 96500, D 10^{-5} см²·с, δ $5 \cdot 10^{-2}$ см, C 0,05 моль/л.

С целью интенсификации процессов массопереноса в прикатодном диффузионном слое под действием выделяющегося газообразного водорода электролиз специально вели при плотности тока, существенно превышающей предельный диффузионный ток разряда ионов $[Ag(CN)_2]$. Выделяющийся газ способствовал развитию естественной конвекции, т.е. снижению эффективной толщины диффузионного слоя. Благодаря этому фактический предельный ток в условиях интенсивного газовыделения должен был существенно превышать соответствующую величину в отсутствие газовыделения или при невысокой его интенсивности. Таким образом, конечной целью при

выборе условий электролиза не было достижение высокого ВТ при пониженной скорости осаждения металла, а возможно большая скорость извлечения серебра из раствора при неизбежно низком выходе по току.

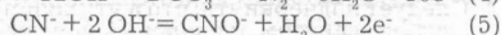
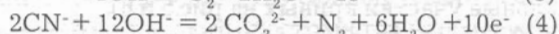
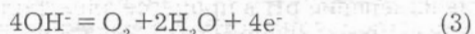
Чтобы обеспечить интенсивное перемешивание раствора выделяющимся водородом, катодную плотность тока изменяли в диапазоне 2-7 А/дм². При таких значениях плотности тока катодный выход по току должен лежать в пределах 1-5%. Ориентируясь на данные таблицы 1 и рисунка 3, можно сделать вывод, что реальные значения катодного выхода по току серебра в зависимости от концентрации его ионов в растворе лежали в пределах 2-7%, что хорошо согласуется с результатами прогноза.

Изменение pH утилизируемого раствора в условиях отсутствия непосредственного контакта его с анодом (начальный участок кривой на рис. 6) однозначно определяется балансом катодных реакций 1 и 2 с учетом переноса через мембрану:



В рассматриваемом случае можно принять, что перенос заряда через мембрану осуществляется в основном ионами щелочного металла (Na^+ или K^+). Это означает, что суммарный результат катодной реакции и переноса представляет собой для реакции (1) превращение 1 моля $KAg(CN)_2$ в 2 моля KCN (в расчете на 1 F), а для реакции (2) - появление в растворе 1 моля гидроксида щелочного металла. Поскольку выход по току серебра существенно ниже 100%, то рост pH в процессе электролиза на начальном участке кривой на рис.6 вполне закономерен.

При анализе изменения pH в ходе электролиза в ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами необходим учет не только катодных, но и анодных реакций:



Рассматривая все возможные комбинации «катодная реакция – анодная реакция» можно определить прирост или убыль числа молей цианида и щелочи в расчете на 1 F электричества (26,8 Ач). Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Прирост (знак +) или убыль (знак -) числа молей ионов CN^- и OH^- для различных комбинаций «катодная - анодная» реакция в расчете на 1 F.

Table 2. Formation (+) or consumption (-) of CN^- and OH^- ions for different combinations of «cathode- anode» reactions (with respect to 1F)

Комбинации «катодная - анодная» реакции combinations of «cathode - anode» reactions	CN^- , Молей, moles	OH^- , Молей, moles
(1)-(3)	+2,0	-1,0
(1)-(4)	-0,2	-1,2
(1)-(5)	+1,5	-1,0
(2)-(3)	0,0	0,0
(2)-(4)	-0,2	-0,2
(2)-(5)	-0,5	0,0

За исключением комбинации (2)-(3), т.е. обычного электролиза воды, все остальные сочетания либо снижают величину рН, либо оставляют ее неизменной. Судя по результатам анализа раствора на содержание свободного цианида (рис.6), электролиз воды и комбинации (1)-(3) и (1)-(5) не являются преобладающими.

Темпы изменения рН и концентрации цианида указывает на преобладающую роль комбинаций (1)-(4) и (2)-(5).

Приведенные выше результаты лабораторных исследований показывают, что ограничение доступа ионов цианида к аноду с помощью катионитовой мембраны позволяет предотвратить нежелательные последствия слишком быстрого окисления цианида и сопутствующее снижение рН раствора. Разумеется, в промышленных условиях более целесообразно проводить процесс утилизации не в две, а в одну стадию. При этом можно использовать одновременно два анода: один - непосредственно в утилизируемом растворе, а второй - внутри ПЭМ, погруженного в утилизируемый раствор. Регули-

руя соотношение токов, проходящих через каждый из этих анодов, можно обеспечить и поддержание рН утилизируемого раствора в заданных пределах, и не допустить уменьшения отношения концентрации цианида и серебра ниже критической величины (молярное отношение 2 к 1).

Выводы:

1) Разработан технологический процесс извлечения ионов серебра из отработанных цианистых растворов в две стадии, который позволяет практически полностью выделить серебро из раствора.

2) Для промышленной эксплуатации рекомендовано вместо двухстадийного процесса проводить процесс в одну стадию, но с использованием двух анодов, что позволяет поддерживать на достаточном уровне отношение концентраций лиганд/металл и рН в требуемом диапазоне.

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



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

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

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

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

РХТУ им.Д. И. Менделеева. Центр дополнительных образовательных услуг
тел.(факс)(8-499) 978-95-15; E-mail cdo@muctr.ru

Хромсодержащие отходы гальванических производств как сырьевая база для получения хромата свинца

Горева Т.В., Хранилов Ю.П.

Разработаны химический и электрохимический способы получения хромата свинца с использованием в качестве сырьевой базы отработанных хромсодержащих растворов и лома вышедших из строя свинцовых аккумуляторов. Представлена принципиальная схема переработки отработанных хромсодержащих растворов на хромат свинца. Экспериментально обоснован ряд технологических рекомендаций для синтеза хромата свинца химическим и электрохимическим способами.

Chromate-containing Wastes of Plating Processes as a Raw Materials for the Production of Lead Chromate

Goreva T.V., Khranilov Yu.P.

Utilization process for chromate-containing spent solutions have been proposed. These solutions are converted into $PbCrO_4$ (major component of lead crone - used in plating) by chemical or electrochemical process. Spent lead batteries are used in this process as a source of lead. A principal flow-sheet is given which includes the pretreatment of spent solutions, the treatment of lead scrap and the synthesis of crone (Fig.1).

The pretreatment of the solution consists of its accumulation and the purification from cationic impurities (Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.). Most easy and economical purification procedure is the treatment of the solution by $NaOH$ solution and establishing the pH value

В гальванотехнике до настоящего времени применяют десятки различных технологических процессов, использующих соединения хрома (VI). Это пассивирование цинковых и кадмиевых покрытий, анодирование, хромирование, травление меди, химическое и электрохимическое полирование, химическое оксидирование, эматалирование и др. [1]. По мере накопления в хромсодержащих растворах примесей (катионов Cr^{3+} , катионов обрабатываемого металла и металла покрытия) растворы выходят из строя, что требует их очистки (регенерации), либо сброса на очистные сооружения. В этой связи сбор отработанных растворов и утилизация хрома из них актуальны как с экономической, так и с экологической точек зрения.

between 5 and 7 (Fig.2). The solvents have been selected for the dissolution of lead from the active mass of batteries, as well as operating conditions. Anodic behavior of lead in pure $K_2Cr_2O_7$ and CrO_3 solutions and also in the presence of activator have been studied (Fig.3). The range of admissible concentrations of $Cr(VI)$ (Fig.4), type and concentration of the activator (Fig.3) and operating c.d. range (Fig.5) have been determined which ensure high efficiency of the process. The technology developed ensure low-waste processes and allow to utilize both spent chromate solutions and lead scrap from batteries, thus eliminating the treatment of industrial wastes.

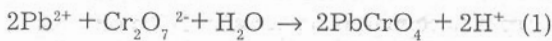
Наиболее эффективен метод полной регенерации отработанных растворов за счёт удаления накапливающихся примесей и возвращения регенерированных растворов в гальваническое производство. Однако комплексная очистка от всех примесей в связи с их разнообразием требует больших материальных и энергетических затрат и часто оказывается экономически нецелесообразной.

Существуют методы рекуперации отработанных хромсодержащих растворов (ОХР) с минимальной восстанавливающей обработкой с целью их вторичного использования в производстве на других менее ответственных операциях. В [1] приведены рекомендации по использованию ОХР для приготовления рабочих технологических раство-

ров, содержащих соединения Cr (VI). Однако такой путь требует наличия на предприятиях комплекса процессов, использующих соединения Cr (VI), и хорошо отработанных методик по анализу ОХР и вновьготавливаемых рабочих растворов.

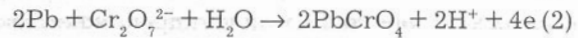
Нами разработан альтернативный вариант утилизации ОХР путем переработки их в хромат свинца (основной компонент свинцового крона, применяемого в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности [2]). При этом в качестве источника свинца предлагается использование лома вышедших из строя стартерных аккумуляторных батарей. Принципиальная схема переработки ОХР на хромат свинца представлена на рис. 1.

После разборки батареи утилизируется активная масса отрицательных электродов. При её измельчении и растворении получается раствор соли свинца. Химическое взаимодействие последнего с очищенным ОХР по реакции (1) позволяет синтезировать хромат свинца:



Металлическая часть аккумуляторного лома (баретки, борны, межэлементные соединения, обломки решеток отрицательных пластин) переплавляется в аноды для электрохимического синтеза хромата свинца. Синтез основан на анодном раство-

рении свинца в растворах, содержащих Cr (VI):



Полученное экспериментальным путем соотношение между активной массой отрицательных электродов и массой токоведущих деталей (при разборке вышедшей из строя стартерной аккумуляторной батареи 6 СТ 55 А) показало, что около 2/3 объема ОХР следует направить на электрохимический синтез хромата свинца и около 1/3 – на химический синтез.

При создании технологии отработан следующий комплекс вопросов: обоснование способа и режима очистки ОХР от катионных загрязнений; поиск растворителей и режимов растворения активной массы отрицательных электродов; обоснование вида и концентрации вводимого в состав электролита активатора анодного растворения свинца; обоснование допустимых концентраций Cr (VI) в растворе для электролиза; обоснование режима электролиза; проверка полученных рекомендаций на реальных ОХР с использованием анода из свинцово-сурьмяного сплава.

Наибольшую опасность среди катионных загрязнений ОХР представляют ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} , что обусловлено загрязнением получаемого хромата свинца гидроксидами указанных металлов. Наиболее простым и экономичным методом очис-



Рис. 1. Принципиальная схема получения хромата свинца из ОХР

Fig.1. The principal scheme of lead chromate manufacture from spent chromium solutions

Наиболее простым и экономичным методом очистки ОХР является щелочной. Расчет остаточной концентрации Cr (III) и Fe (III) (как в виде гидратированных катионов, так и в виде гидроксокомплексов), а также Cu (II), Al (III) и Zn (II), которые могут содержаться в ОХР, был проведен по уравнению [3]:

$$[Me] = [Me^{n+}] + \sum Me(OH)_m^{n-m} = [Me^{n+}](1 + \sum K_m [OH^-]^m)$$

где $[Me^{n+}]$ определяется из произведения растворимости соответствующего гидроксида [4], K_m – константы устойчивости соответствующих комплексов [4]. Результаты расчетов представлены на рис.2.

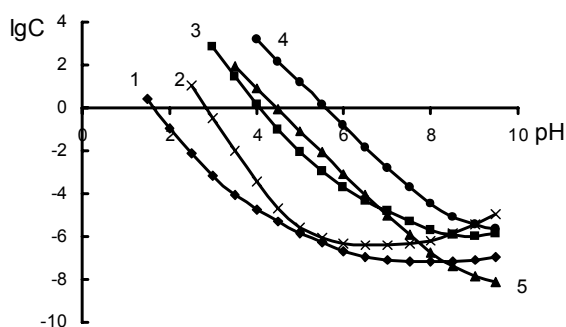


Рис.2. Расчетное изменение концентрации примесей (моль/л) в зависимости от pH раствора: 1.- Fe(III), 2.- Al(III), 3.- Cr(III), 4.- Zn(II), 5.- Cu(II)
Fig.2. Calculated concentration of metals-admixture (mole/l) vs pH: 1.- Fe(III), 2.- Al(III), 3.- Cr(III), 4.- Zn(II), 5.- Cu(II)

Из представленных данных видно, что при доведении pH отработанных растворов до 7 расчетные концентрации всех видов ионов, кроме Zn(II), снижаются до величин менее 10^{-5} моль/л, что должно обеспечить высокую степень очистки. Однако для сокращения расхода химикатов на подщелачивание можно обойтись доведением pH ОРХ до 5. При таком pH наблюдается высокая степень очистки от ионов Fe^{3+} и Al^{3+} , а ионы Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} будут выпадать в осадок в виде малорастворимых хроматов [2,4,5].

В связи с поставленной задачей разработки химического синтеза хромата свинца изучено влияние вида и концентрации растворителей активной массы и определены режимы растворения. Было выяснено, что использование аммиачно-аммонийного раствора, рекомендуемого в [6], неэффективно. Последовательная обработка в 3%-м растворе NaOH (при соотношении жидкой фазы к твердой Ж:Т = 26) и в 10%-й уксусной кислоте (Ж:Т = 20) позволяет утилизировать около 85% активной массы с размером частиц менее 2 мм. При бо-

лее жестком режиме измельчения (размер частиц менее 0,2 мм) и растворения (t 50°C) можно достичь степени растворения до 98%. Во всех случаях растворение велось при перемешивании в течение 30 – 60 мин.

Ранее были проведены исследования [7-9] по электрохимическому получению хромата свинца с использованием проточного электролита постоянного состава, приготовленного из чистых солей, и анода из чистого свинца. Предлагаемая нами технология предполагает использование электролита, приготовленного из ОХР. В качестве анода предполагается использование не чистого свинца, а свинцово-сурьмяного сплава, полученного при переплавке металлической части аккумуляторного лома.

В связи с разработкой электрохимического синтеза хромата свинца было изучено анодное поведение свинца в хромсодержащих растворах. Катодом служила нержавеющая сталь марки Х18Н9Т. Гальваностатические измерения, проведенные в чисто бихроматных растворах (0,025 – 0,1 моль/л), показали, что уже при i 0,01 – 0,05 А/дм² наступает быстрая пассивация электрода. На хроновольтамперограммах максимальные значения плотностей тока линейно возрастают при уменьшении концентрации хрома в растворе и не превышают 0,06 А/дм². Расчетная толщина пассивной пленки $PbCrO_4$ при достижении тока максимума составляет 0,07 – 0,13 мкм. Таким образом, в чистых растворах бихромата калия и хромового ангидрида процесс получения хромата свинца не может быть реализован с приемлемой для производства скоростью, что свидетельствует о необходимости введения в состав раствора добавки, которая способствовала бы растворению свинцового анода. Такими добавками могут быть химические соединения, анион которых дает со свинцом растворимую соль (нитраты, фторбораты, ацетаты). В [8] было проведено исследование поведения свинцового анода в растворах нитрата, ацетата и пиррофосфата натрия, а также в растворах, содержащих одновременно соли осадители (бихромат калия) и депассивирующую добавку и рекомендован нитрат натрия в качестве активатора анодного процесса. Нами в предварительных опытах было выяснено, что при электролизе растворов с нитратом натрия образующаяся на аноде азотная кислота приводит к выкрашиванию свинцового анода и загрязнению продукта. Поэтому в качестве активатора был рекомендован ацетат натрия.

Хроновольтамперограммы (рис.3), снятые в модельных растворах с добавлением ацетата натрия, показали, что при увеличении концентрации активатора до 0,6 моль/л и выше становится возможным работа свинцового анода при достаточно высоких плотностях тока. Проведенные эксперименты позволяют рекомендовать для проведения

электролиза концентрацию ацетата натрия – 0,6–0,8 моль/л.

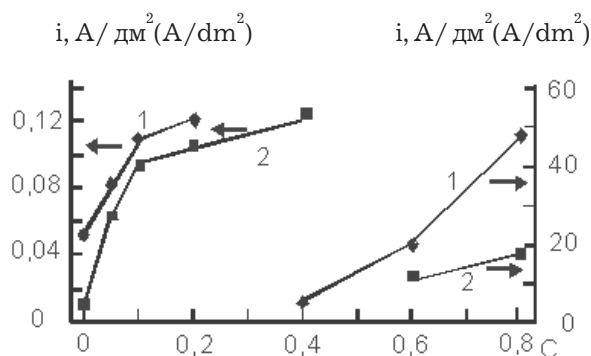
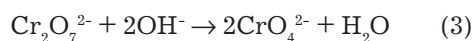


Рис.3. Зависимость плотности тока максимума на хроновольтамперограммах от концентрации ацетата натрия (С моль/л) в 0,1М растворе CrO_3 (1) и 0,05М растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2).

Fig.3. Maximum current density (obtained on chronovoltammogram) vs concentration of sodium acetate (C mol/l) in 0,1M CrO_3 (1) and in 0,05 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2) solutions

Более низкие значения тока максимума в растворах на основе бихромата калия (рис.3. кр.2) говорят о большей пассивации в них свинцового анода. Это объясняется более высоким значением pH бихроматных растворов по сравнению с растворами на основе CrO_3 . Из ионных равновесий типа



следует, что при увеличении pH раствора увеличивается доля хромат-ионов, которые являются непосредственными осадителями хромата свинца.

На аноде совместно с образованием хромата свинца идет выделение кислорода. Для получения информации о роли кислорода в анодном процессе снимали кривые потенциал – время в гальваностатическом режиме при i 4 А/дм² и времени электролиза 30 мин с одновременным измерением объема кислорода с помощью газосборной бюретки. Выход по току определяли по объему выделившегося кислорода, приведенному к нормальным условиям. Для предотвращения перехода кислорода в раствор перед опытом раствор предварительно насыщался воздухом. Согласно кривым $E - \phi$ в начальный период активного анодного растворения свинца потенциал смещался в положительную сторону и достигал значения потенциала выделения кислорода. После достижения максимума начинался спад потенциала, сопровождаемый его флуктуациями, что объясняется эффектом сбива-

ния пузырьками газа вязкой прианодной пленки хромата свинца.

Обнаруженный факт меньшей пассивации свинца в растворах хромового ангидрида по сравнению с растворами бихромата калия согласуется с результатами исследования выходов по току кислорода (рис.4, кривые 1 и 3, 2 и 4). Добавка ацетата натрия, депассивируя анод, подавляет выделение кислорода при малых концентрациях Cr(VI) (кривые 2, 4). При концентрациях CrO_3 выше 0,1 моль/л и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выше 0,05 моль/л наблюдается резкий рост скорости выделения кислорода, на основании чего рекомендовано не превышать указанные концентрации при промышленном электролизе. Измерения объема выделившегося кислорода в реальном отработанном растворе на основе CrO_3 , разбавленном до различных концентраций по хрому, дали результаты, согласующиеся с опытами на модельных растворах (рис.4, кривые 5 и 4).

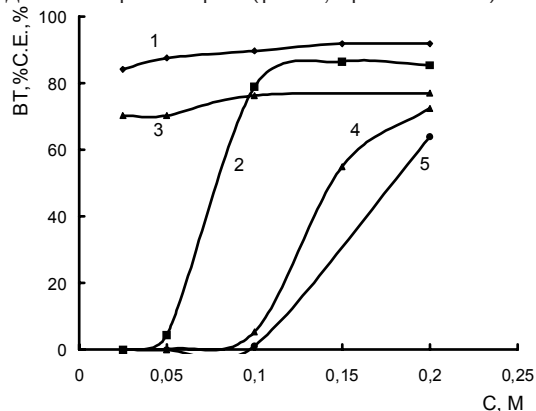


Рис.4. Изменение выхода по току кислорода с увеличением концентрации пассиватора (С мол/л) в растворах: 1. – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 2. – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$; 3. – CrO_3 ; 4. – $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$; 5. – очищенный ОХР (исходный состав, г/л: CrO_3 201; H_2SO_4 33,7; HNO_3 98,3) с добавлением 0,6 моль/л CH_3COONa ; Q 2 А·ч/дм².

Fig.4. Current efficiency of oxygen vs concentration of passivator (C mole/l) in solutions: 1. – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 2. – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$; 3. – CrO_3 ; 4. – $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$; 5. – spent solution of $\text{CrO}_3 + 0,6$ mole/l CH_3COONa ; Q 2 A·hr/dm²

Опыты по длительному электролизу растворов с различной концентрацией Cr(VI) с добавлением ацетата натрия (0,6 моль/л) позволили определить диапазон рабочих плотностей тока для осуществления процесса с высокой эффективностью (2,5 – 12,5 А/дм²) (рис.5), а также подтвердили рекомендуемый допустимый предел концентраций Cr(VI) (не выше 0,1 моль/л) в растворах для электрохимического синтеза хромата свинца.

Известно [2], что в зависимости от pH раствора получается хромат свинца разной модификации,

которая определяет цвет продукта. Проведенные эксперименты по измерению pH в течение электролиза позволили рекомендовать проведение процесса на 80–90%-е истощение раствора по Cr(VI). При этих условиях значение pH не превышает 8–9, что, согласно [2], соответствует образованию нейтрального хромата свинца моноклинной модификации.

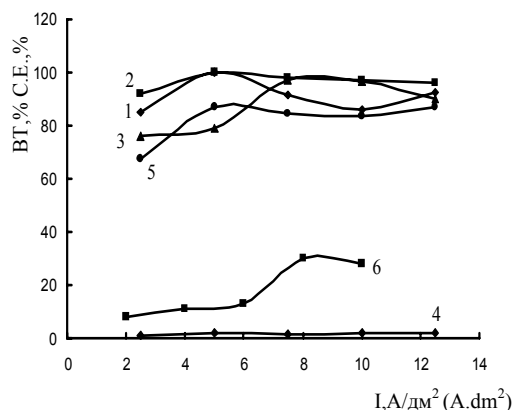


Рис. 5. Влияние плотности тока на ВТ хромата свинца в растворах хромового ангидрида с концентрациями, моль/л: 1. - 0,05; 2. - 0,1; 3. - 0,15; 4. - 0,2 и в растворе бихромата калия с концентрациями, моль/л: 5. - 0,05; 6. - 0,1. Концентрация ацетата натрия 0,6 моль/л. Расчетная степень истощения по Cr(VI) - 100 %

Fig. 5. Current efficiency of lead chromate vs current density. Concentrations (mole/l) of CrO₃: 1. - 0,05; 2. - 0,1; 3. - 0,15; 4. - 0,2 of K₂Cr₂O₇: 5/ - 0,05, 6. - 0,6 mole/l

Высказанное предположение о возможности использования сплава свинца с сурьмой в качестве анода было подтверждено поляризационными кривыми, снятыми на свинце и сплаве в сопоставимых условиях. Наличие в сплаве эвтектической фазы, которая слабее пассивируется в бихроматных растворах, обуславливает смещение бестокового потенциала сплава в отрицательную сторону по сравнению с потенциалом свинца. При наложении анодной поляризации образующаяся на сплаве пленка хромата свинца получается менее компактной, чем на свинце, что приводит к росту тока максимума, а, следовательно, к увеличению скорости растворения анода. При промышленном электролизе анод из сплава рекомендуется помещать в чехол во избежание загрязнения продукта примесью сурьмы.

Предложенные рекомендации были подтверждены опытами по длительному электролизу в растворе, приготовленном из ОХР состава: CrO₃ 201 г/л; H₂SO₄ 33,7 г/л; HNO₃ 98,3 г/л (раствор использовался на одном из предприятий для травления медных сплавов. После его очистки с доведением pH до 5 медь и цинк фотоколориметрическим методом не обнаружены). Был получен качественный осадок хро-

мата свинца с высоким выходом по току (75 – 80%).

Разработанная технология электрохимического синтеза включает в себя: сбор и накопление ОХР с усреднением состава; очистку ОХР с доведением pH до 5–7; фильтрацию суспензии гидроксидов в ОХР; подготовку фильтрата к электролизу (разбавлением по Cr(VI) до концентрации 0,1 моль/л и введением ацетата натрия); электролиз на 80–90%-е истощение по Cr(VI); фильтрацию электролита и сушку продукта. Электролит после электролиза подвергается частичному выпариванию (что может быть проведено естественным путем при периодическом проведении процесса), после чего объем раствора доводится до исходного введением очищенного ОХР. Ацетат натрия при такой организации процесса используется повторно.

Полученный пигмент соответствует требованиям ГОСТ 478 – 80 Крона свинцовые. Технические условия. Стоимость получаемого хромата свинца превосходит затраты на электроэнергию и химикаты. Кроме того, предприятия не несут затрат на нейтрализацию ОХР.

Список литературы

- [1] Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Произв.-издат. Предприятие “Глобус”, 1998. –302 с.
- [2] Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб пособие для вузов. Л.: Химия, 1987. –200 с.
- [3] Батлер Дж.Н. Ионные равновесия / Пер. с англ. Л.: Химия. 1973. –448 с.
- [4] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М.: Химия. 1989. –448 с.
- [5] Белов Д.В., Симонова А.А., Макаров С.В., Зайцев В.А. Очистка сточных вод и регенерация ценных компонентов. Сборник научных трудов МХТИ. –1990. –С.50
- [6] Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: справочник.- М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
- [7] Кривцова Е.В., Шутов А.А., Бабинский С.Р. и др. А.с. 558067 [СССР]. Раствор для электролитического получения жёлтого свинцового крона. БИ, 1977, №18.
- [8] Шутов А.А., Кривцова Е.В., Куваев К.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, – 25, вып. 6 – С. 721
- [9] Шутов А.А., Бурмыкина Е.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, – 25, вып. 6 – С. 77

**Вятский государственный Университет,
г. Киров, Россия
State University, Kirov, Russia**

О причинах загрязнения конденсата при очистке сточных вод гальванического производства методом вакуумного выпаривания

Домрачев Р.А., Фирсова Л.П., Шишкина С.В.

Изучены причины загрязнения конденсата, получаемого при вакуумном выпаривании сточных вод гальванического производства и возвращаемого в промывные ванны. Показано, что накопление органических веществ, в том числе и ПАОВ, в выпариваемом растворе (концентрате) приводит к снижению поверхностного натяжения и росту интенсивности пенообразования. Попадание частиц пены в камеру конденсации приводит к загрязнению конденсата. Изучено влияние некоторых добавок и композиций отечественного производства, применяемых в технологиях нанесения гальванических покрытий, на интенсивность пенообразования. Даны рекомендации по устранению причин, вызывающих загрязнение конденсата.

On the Causes of Contamination of Recycled Water in Vacuum Evaporation Processes in Plating Shops

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

Closed-loop process for rinse water in plating shops on the basis of vacuum evaporation was shown to be promising. However certain negative information [1,6] is available on the accumulation of impurities in recycled water which prevents its further use in rinsing operations without additional purification. A built-up of such impurities, as is shown in the present paper, is caused by the intensive formation of foam, which in some part is transferred into condensate (Figs 1,2). Intensive foam formation is facilitated by the accumulation of surfactants in the evaporated liquid (Figs 1, 2). Some surfactants reduce surface tension (Table 1). Intensity of foam formation sharply increases (Table 2). In parallel to that total salts content is also increasing and acts in the opposite direction. (Fig.3). To eliminate harmful effect of foam formation evaporating equipment with efficient separation of vapors and foam should be used. An alternative solution is the removal of surfactants from waste water by sorption before the evaporation or the use of foam suppressants.

кнудное водопользование [3]. Однако в [1] отмечается, что получаемый при вакуумном выпаривании конденсат необходимо доочищать обратным осмосом или ионным обменом. Конденсат, получаемый на установке, описанной в [5], имеет pH не менее 9,0 – 9,5 [6]. Применение такого конденсата допустимо в промывных операциях между химическим и электрохимическим обезжириванием, перед щелочным цинкованием. Использование же в промывках перед травлением или активацией может привести к частичной нейтрализации кислых растворов и увеличению расхода реактивов, использование перед никелированием и хромированием – к появлению брака.

Введение

Метод вакуумного выпаривания находит все более широкое применение для очистки сточных вод гальванического производства [1-6]. Чаще всего этот метод используется для концентрирования промывных вод из ванн улавливания или многоступенчатых каскадных промывок [1-4]. В [5, 6] описана работа установки, в которой на вакуумное выпаривание подается осветленный раствор после реагентной очистки смешанного стока с гальванического участка. Получаемый конденсат направляется на промывные операции. К достоинствам метода относят возможность очистки сточных вод до ПДК, что позволяет реализовать зам-

кнудное водопользование [3]. Однако в [1] отмечается, что получаемый при вакуумном выпаривании конденсат необходимо доочищать обратным осмосом или ионным обменом. Конденсат, получаемый на установке, описанной в [5], имеет pH не менее 9,0 – 9,5 [6]. Применение такого конденсата допустимо в промывных операциях между химическим и электрохимическим обезжириванием, перед щелочным цинкованием. Использование же в промывках перед травлением или активацией может привести к частичной нейтрализации кислых растворов и увеличению расхода реактивов, использование перед никелированием и хромированием – к появлению брака.

Наиболее очевидной причиной загрязнения конденсата является повышенное пенообразование на поверхности кипящего раствора [6], вследствие чего частицы пены могут попадать вместе с паром в область аппарата, где происходит конденсация. Известно [7, 8], что на образование пены при кипячении и перемешивании влияет присутствие поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), которые, адсорбируясь на границе раздела фаз, снижают поверхностное натяжение. В то же время ПАОВ входят в состав практически всех добавок, вводимых в технологические растворы гальванического производства: ингибиторов, эмульгаторов, смачивателей, блескообразователей. В испарительном баке выпарного аппарата при постоянной подаче раствора ПАОВ могут накапливаться, что приведёт к росту пенообразования.

Целью настоящей работы является изучение влияния ряда добавок и композиций, применяемых в гальваническом производстве (таблица 1), на поверхностное натяжение растворов и интенсивность пенообразования.

Методика экспериментов

Экспрессное определение влияния добавки на пенообразование проводилось путем встряхивания 10 мл раствора в мерном цилиндре объемом 50 мл в течение 30 с. Стабильной считалась пена, слой которой разрушался не менее, чем за 30 мин. Пенообразование в вакууме, который создавался с помощью вакуумного насоса ВН461М, оценивалось по времени, в течение которого слой пены достигал толщины 10 см при объеме кипящего раствора 250 мл. Плотность растворов контролировалась набором ареометров (ТУ 25-11.1514.79) с точностью $\pm 0,0005$ г/см³. Поверхностное натяжение измеряли с помощью стагмометра по весу капель [7] с точностью $\pm 0,002$ Н/м.

Химический состав применяемых в современном гальваническом производстве добавок производителями не сообщается и аналитическое определение их концентрации не представляется возможным. Поэтому оценка общего содержания органических веществ в растворах проводилась путем определения их бихроматной окисляемости или химического потребления кислорода (ХПК) [9].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты исследования концентрата и конденсата, полученных из установки, функционирующей на заводе «Электроприбор» (г. Чебоксары) и описанной в [5]. Как видно из рисунков, в концентрате (кривые 1) происходит накопление органических веществ, что и

приводит к росту интенсивности пенообразования. В конденсате (кривые 2) содержание органических веществ невелико и постоянно, т.к. он постоянно отводится в промывные ванны.

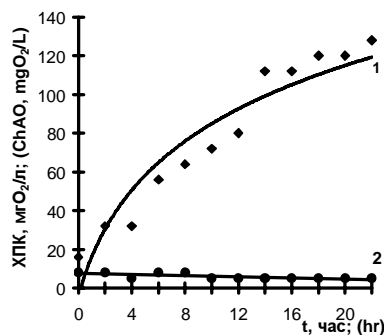


Рис. 1. Изменение ХПК во времени в концентрате (1) и конденсате (2).

Fig.1. Amount of chemically absorbed oxygen as a function of time, hr: in the concentrate (1) and in the condensate (2)

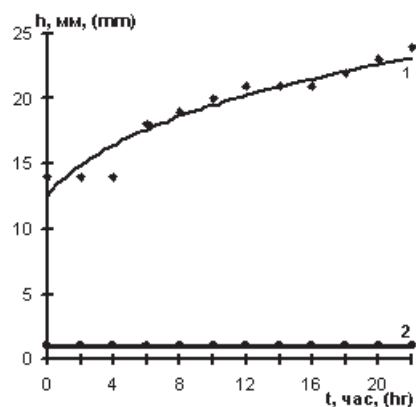


Рис. 2

Рис. 2. Изменение высоты слоя пены во времени в концентрате (1) и конденсате (2).

Fig.2. Thickness of foam layer in the concentrate (1) and in the condensate (2) as a function of time

Результаты изучения влияния некоторых добавок и композиций, применяемых в гальванических технологиях, на пенообразование представлены в таблице 1. Измерения проводились в модельных растворах, содержавших добавки в концентрациях, соответствовавших составу электролитов. Наиболее высокая и стабильная пена наблюдалась в растворах с наименьшим поверхностным натяжением. Анализ полученных результатов позволил определить следующие добавки, которые

Технологический процесс Process (Process)	Используемые добавки (Additive used)	Концентрация, мл/л (ml/l)	Поверхностное натяжение, 10^{-3} Н/м (Concentration, 10^{-3} , N/m)	Пенообразование (Foam generation)	
				Высота слоя пены, мм (Thickness foam layer, mm)	Стабильность пены (Stability of foam)
Щелочное цинкование (Alkaline Zn plating)	Экомет Ц1Б Ecomet	4	71,2	–	–
	Экомет Ц18	5	71,2	–	–
	А1ДМ	13	65,2	3	Нестабильна (Unstable)
Пассивация цинка (на основе Cr^{3+}) Zn passivation (on chromate bases)	AP-8	80	68,2	–	–
Никелирование (Ni plating)	Экомет Н1А	2	69,7	–	–
	Экомет Н1Б	10	66,7	–	–
	RADO-M	20	63,6	–	–
	RADO-2	3	71,2	–	–
	Экомет Н6	20	65,2	–	–
Меднение стальных Деталей (Cu plating of steel)	Экомет М2	12	51	60	Стабильна (Stable)
	Экомет М24	10	63,6	–	–
Блестящее меднение (Bright Cu plating)	Экомет МБ-11	6	65,2	40	Нестабильна (Unstable)
Меднение под цементацию (Copper plating for carburization)	Экомет М8А Ecomet	90	57,6	–	–
Нанесение сплава олово-висмут (Sn-Bi alloy plating)	OC-20	5	53	78	Стабильна (Stable)
Электрохимическое удаление металлических покрытий (Electrochemical stripping of coatings)	UNP-1	10	66,6	–	–

Таблица 1. Влияние добавок, используемых в различных технологических процессах, на поверхностное натяжение и пенообразование растворов.

Table 1. The effect of various additives used in different processes on surface tension and foam formation

могут вызвать повышенное пенообразование при выпаривании: ОС-20, Экомет М2, Экомет МБ11 и в некоторой степени А1ДМ.

Изучение пенообразования растворов, содержащих эти добавки, под вакуумом 0,9 – 0,95 ата и при температуре 38–45⁰С (таблица 2) показало, что интенсивность пенообразования в условиях вакуумного выпаривания резко возрастает. Это увеличивает опасность загрязнения конденсата. Однако необходимо учитывать, что в процессе выпаривания растет общая концентрация и плот-

ность концентрата. Рост плотности раствора (рис. 3) приводит к увеличению времени достижения слоем пены толщины 10 см. Изменение плотности модельных растворов достигалось добавлением хлорида натрия. Показано, что при плотности раствора 1,25 кг/дм³ пена становится нестабильной и разрушается кипящей водой. По-видимому, увеличение концентрации сильного электролита подавляет диссоциацию ионогенных ПАОВ и снижает их влияние на поверхностное натяжение раствора [10, 11] и, как следствие, на пенообразование. Это

Таблица 2. Время достижения пеной 10 см в условиях вакуумной выпарки.
Table 2. Time necessary for the formation of foam layer 10 sm thick during the evaporation

Добавка (Additive)	Концентрация, мл/л (Concentration, ml/l)	Время, с (Time, sec.)
Экомет МБ – 11 Ecomet	6	15
Экомет М2	12	15 – 20
ОС – 20, OS-20	5	8 – 10

объясняет более медленный рост толщины слоя пены на поверхности концентрата (рис. 1) по сравнению с резким ростом содержания в нем ПАОВ (рис. 2).

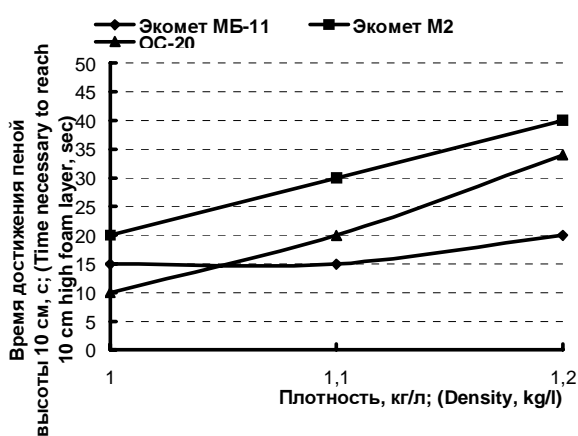


Рис. 3. Влияние плотности раствора на интенсивность пенообразования.

Fig.3. Effect of solution density on foam formation intensity

Таким образом, можно считать установленным, что причиной загрязнения конденсата может быть интенсивное пенообразование в камере выпаривания, связанное с присутствием ПАОВ. Для устранения этого вредного явления можно либо предотвращать попадание таких добавок в выпарной аппарат путем предварительной обработки подаваемых растворов на сорбентах, что усложняет конструкцию установки, либо применять пеногасители. Нами в условиях ОАО «Электроприбор» (г. Чебоксары) испытан пеногаситель Antifoam-2 (ЗАО «Хемета»). Показана эффективность добавления этого препарата в сточную воду в количестве 0,02 г/л, не снижающаяся в присутствии окислителей (хромсодержащие стоки).

Выводы

1. Причиной загрязнения конденсата, получаемого на установках вакуумного выпаривания сточных вод гальванического производства, является снижение поверхностного натяжения выпариваемого раствора из-за накопления в нем ПАОВ, вызываю-

щее повышение пенообразования в аппарате.

2. При выборе аппарата вакуумного выпаривания из предлагаемых производителями конструкций следует отдавать предпочтение тем, которые обеспечивают надежную сепарацию пароводяной смеси, образующейся в камере выпаривания.

3. При невозможности изменения конструкции аппарата можно применять пеногасители.

Литература

1. Bittkow U., Bratfisch D. Galvanotechnik. – 2001. – 92, №12 – 3298.
2. Scheiffelen B., Rappich O. Galvanotechnik. – 2004. – 95, №4 – 1046.
3. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М., «Глобус», 1998 – 302 с.
4. Мазур В.А., Виноградов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – XIII, №3 – С. 44.
5. Фирсова Л.П., Карышев С.Б., Домрачев Р.А., Шишкина С.В. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – XIII, №34 – С. 49.
6. Домрачев Р.А., Шишкина С.В., Пономарев А.Н., Фирсова Л.П. XIII Всерос. совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий», Киров, 2006, С. 21.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. – М., 1956. – 832 с.
8. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. – М.: Наука, 1987. – 336 с.
9. Системы очистки и подготовки воды. <http://www.water03.ru/doc/st3.html>.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л: Химия, 1974, с.278.
11. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. – М: Высшая школа. – 1975.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ. Грант № МК-7081.2006.3

**Вятский государственный Университет,
г. Киров, Россия
State University, Kirov, Russia**

МАГНИТНО-АБРАЗИВНАЯ ОБРАБОТКА, КАК СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Никитин К.Н., Блюхер Г.М., Климов А.А., Шлепов И.А.

Описан метод магнито-абразивной обработки, позволяющий модифицировать поверхность металлов, в результате чего на металле образуется поверхностный слой с включениями элементов окружающей атмосферы (кислорода) и абразива (алюминий, титан, молибден и вольфрам).

Magneto-abrasive Treatment as a New Method to Modify Metal Surfaces

Nikitin K.N., Blukher G.M., Klimov A.A., Shlepov I.A.

Conventional magneto-abrasive treatment is one of the processes used for surface cleaning and polishing. The treatment is usually carried out in the presence of lubricating and cooling liquid. Experiments described in this paper were performed in order to create conditions for the microalloying the surface of a metal by particles contained in the abrasive powder. Elevated temperature in the gap between the magnetic poles favours tribo-chemical reactions at the metal

surface. Therefore no liquid lubricant was used in the experiments. Carbides of transition metals were used with various metals such as zirconium, aluminium and stainless steel and formation of alloyed surface layer was detected which contained oxygen and elements contained in the abrasive powder (aluminium, titanium, molybdenum and tungsten). All conditions which lead to local heating in the gap favoured the alloying process.

Сокращение мировых запасов пресной воды настоятельно требует уменьшения количества технологических процессов, потребляющих пресную воду. Особенно много воды используется для промывки металлических деталей после травления, электрохимической полировки и гальванических процессов. В связи с этим особое внимание обращается на разработку альтернативных «сухих» методов очистки поверхности взамен т.н. «мокрых» методов с применением водных растворов. Традиционные методы механической обработки (шлифование абразивными кругами или полотнами) не всегда обеспечивают получение стабильного состояния обработанной поверхности, что связано с принципиальной особенностью этих методов – жестким закреплением абразивного зерна.

Появление метода магнито-абразивной обработки (МАО) позволило усовершенствовать и автоматизировать существующие способы финишной обработки поверхности [1,2]. Принципиальное отличие магнито-абразивной обработки (МАО) от обычного абразивного шлифования жестко закрепленным абразивным зерном заключается в возможности гибкого управления ориентацией и усилием резания абразивных частиц в зоне

обработки. Частицы магнито-абразивного порошка (МАП), представляющие собой ферромагнитную матрицу с вкрапленными в нее абразивными зёрнами, располагаются вдоль направления силовых линий управляющего магнитного поля, создаваемого в зазоре между магнитными полюсами – рабочими органами соответствующего устройства. При этом цепочки частиц создают подобие щетки, жесткость которой определяется индукцией магнитного поля в зазоре. Обрабатываемое изделие вводится в рабочий зазор и при взаимном перемещении магнитной щетки и изделия происходит абразивное резание поверхности последнего.

В процессе МАО обрабатываемый материал подвергается не только механическому абразивному воздействию, но также воздействию переменного по величине и направлению магнитного поля. При любой механической обработке материалов в зоне обработки всегда повышается температура. Источниками тепловыделения при МАО являются тепло магнитного гистерезиса при многократном перемагничивании материала, тепло вихревых токов, собственно абразивного резания и пластического деформирования обрабатываемой поверхности. Конкретные значения температуры на поверхности и по глубине приповерхностного слоя

являются суммарным результатом действия перечисленных источников тепла и условий теплоотвода внутрь материала и в окружающую среду. В обычно применяемых режимах полирования МАО температура не превышает 150° С.

Однако повышение магнитной индукции, уменьшение ширины рабочего зазора между магнитными полюсами, повышение линейной скорости обработки и отказ от применения СОЖ способствуют локальному повышению температуры в зоне обработки, достаточному для возникновения в области механического контакта так называемой «трибоплазмы». Особенности трибоплазмы является малое время существования (менее 10⁻⁷с) и локализация ее в очень ограниченных областях кристаллической решетки, в которых кинетические температуры достигают значений 10⁴ К [3]. Так как в зоне контакта нарушается больцмановское распределение по энергиям и взаимодействие частиц носит случайный характер, могут протекать реакции, невозможные с точки зрения термодинамики. Особенность этих реакций заключается в том, что быстрое охлаждение стабилизирует образовавшиеся в трибоплазме соединения, предотвращая, таким образом, их дальнейшие превращения и возникновение вторичных продуктов. Имеются указания на то, что протекание химико-механических реакций, которым способствуют мгновенные повышения температуры в месте контакта зерна абразива с поверхностью металла, может приводить к образованию новых химических соединений, также могущих существенно изменить свойства поверхности [3]. Это открывает возможности для разработки новых методов направленной модификации поверхности и подбора надлежащих составов магнитно-абразивных порошков.

Магнитно-абразивные порошки (МАП) являются своеобразным инструментальным материалом, который должен сочетать в себе высокие режущие и магнитные свойства. Известные однофазные магнитомягкие материалы не обладают высокой твердостью. Обеспечить одновременно высокие твердость и магнитные свойства для зерен из однородного материала удастся созданием порошковых материалов, каждое зерно которых представляет собой композицию из ферромагнитной основы и твердых немагнитных включений, в качестве которых вместо карбида кремния целесообразно использовать карбиды переходных металлов IV-VI групп.

Для изготовления МАП обычно используются методы порошковой металлургии. В качестве исходных компонентов применяются порошки карбонильного железа, карбида титана, циркония, молибдена, вольфрама, карбида бора и кремния, ферросилиций и оксид алюминия. После операции смешивания порошков железа и карбидов проводится

прессование брикетов под давлением 10 МПа и спекание прессованных брикетов в вакууме ~1 Па при температуре 800-1000°С в течение 3-5 часов. Спеченные брикеты подвергаются дроблению и размолу с последующей классификацией дробленой крошки на ситах с отбором требуемых фракций с размером частиц от 315 до 630 мкм. Дополнительно применяется магнитная сепарация в постоянном поле электромагнита с индукцией 0,2-0,3 Тл, во время которой отделяются немагнитные частицы.

В настоящей работе были использованы МАП 9 видов, в состав которых помимо карбонильного железа входят карбиды титана, циркония, молибдена, вольфрама, кремния, бора, оксиды алюминия, циркония, а также борид титана.

Методика проведения МАО

Для проведения работы была использована лабораторная установка МАО, выполненная на основе модульных шпиндельных электромагнитных систем. Схема экспериментального стенда МАО представлена на рис. 1. Частицы магнитно-абразивного порошка выполняют роль режущего инструмента, обрабатываемую деталь при этом размещают между дисками, либо рядом с ними. Хотя на схеме показан обрабатываемый образец в виде плоской пластины, преимущество МАО заключается в том, что рабочее пространство установки легко можно настроить для обработки различных сложно профилированных изделий. Как показано на рис. 2, цепочки из магнитных частиц порошка, замыкая магнитную цепь между дисками, образуют «магнитную щетку». Когда обрабатываемая поверхность находится между дисками, она полностью или частично разрывает магнитную щетку и магнитную цепь. Когда обрабатываемая поверхность находится рядом с дисками, магнитная цепь постоянно замкнута частицами магнитно-абразивного порошка, и индукция в зазоре практически остается постоянной. Магнитная щетка при этом как бы касается обрабатываемой поверхности («косвенная щетка»).

Было установлено, что оптимальное значение индукции магнитного поля в зазоре между полюсами составляет 0,4–0,7 Тл при токе до 5–6 А в обмотке электромагнита магнитного модуля, скорость вращения шпинделя модуля с абразивной «щеткой» из МАП на кромках рабочих полюсов составляет от 400 до 800 об/мин. Скорость продольной подачи образцов в зону МАО регулировалась вручную и составляла 1,5–2 м/мин. Очень важным фактором, влияющим на величину съема и свойства обработанной поверхности, является величина зазора между поверхностями полюса и обрабатываемого образца. Было установлено, что чем выше твердость абразивной составляющей МАП, тем большим

должен быть минимальный зазор, чтобы избежать при MAO «заклинивания» частиц МАП с образованием нежелательной грубоокисленной «драной» поверхности. Однако с увеличением зазора съём металла при MAO быстро уменьшается. Поэтому для каждого типа магнитно-абразивного порошка необходимо было экспериментально определить оптимальную толщину зазора, при которой возможно протекание трибохимической реакции и, следовательно, модификации поверхности.

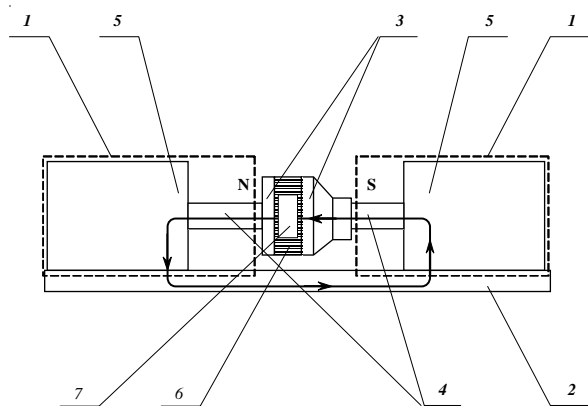


Рис. 1. Схема магнитно-абразивного станда
1 – Шпиндельные модули KV-939.00.000;
2 – плита из Ст.3; 3 – Сменные рабочие диски; 4 – Валы шпиндельных модулей; 5 – Электродвигатели;
6 – «Магнитная щетка»; 7 – Обрабатываемая деталь
Fig.1. Magnet-abrasive treatment device.
1. – Spindle module KV-939.00.000; 2. – Steel plate;
3. – Replaceable work discs; 4. – Spindle module shafts;
5. – Electric motors; 6. – “Magnetic brush”;
7. – A work-piece

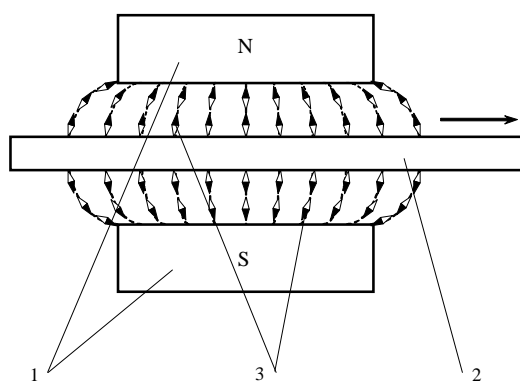


Рис. 2. Схема зоны магнитно-абразивной обработки
1 – Рабочие полюса; 2 – Обрабатываемая деталь; 3 – Магнитно-абразивные частицы, формирующие «магнитную щетку» вдоль силовых линий магнитного поля.
Fig.2. 1. – Poles-discs; 2. – A work-piece; 3. – Magneto-abrasive particles which formed “magnetic brush” along with magnetic field lines

Апробирование метода проведено на трубчатых образцах сплава циркония Э-110, нержавеющей стали 1Х18Н9Т и алюминия САВ-1Т

Состояние и свойства поверхности циркония после MAO

Образцы после MAO подвергались визуальному осмотру, проводилась их промывка в воде и спирте. Для оценки качества обработанной поверхности циркония использовались данные измерений электрохимических свойств. Кинетические параметры электрохимических реакций очень чувствительны к способу предварительной обработки и конечному состоянию поверхности. Поэтому для оценки состояния поверхности после MAO применялись хорошо отработанные на циркониевых материалах измерения скорости анодного оксидирования, электролитической емкости и электронного тока утечки анодной оксидной пленки [4]. Результаты сведены в табл. 1. В соответствии с формулой для емкости плоского конденсатора низкие значения емкости соответствуют более толстым фазовым пленкам, обладающим изолирующими свойствами. Напротив, высокие значения емкости указывает на малую толщину изолирующего слоя или изменение его электрофизических свойств.

При анодном оксидировании циркония после MAO порошками, содержащими карбиды неметаллов SiC и B₄C, происходит замедление роста оксидной пленки, аналогичное наблюдаемому при росте оксида на поверхности после обычной шлифовки на наждачной бумаге. Модификации поверхности циркония после обработки карбидами неметаллов, по видимому, не происходит. В то же время после MAO порошками, содержащими карбиды (или бориды) металлов TiC, TiB₂, ZrC, MoC или WC, на поверхности циркония вместо роста оксида происходит анодное выделение кислорода, как на обычном инертном электроде, а потенциал циркония не поднимается выше напряжения разложения воды. Это объясняется образованием на поверхности модифицированного слоя, содержащего элементы абразива. С помощью рентгеноспектрального микроанализа обнаружено заметное увеличение содержания титана в поверхностном слое после обработки порошком, содержащим 20% TiC. В случае порошка, содержащего WC, рентгеноструктурный анализ показал наличие в поверхностном слое циркония новой кубической фазы Fe₃W₃C.

Состояние и свойства поверхности стали после MAO

Результаты измерений изменения массы и внешний вид трубчатых образцов нержавеющей стали после MAO различными порошками приведены в табл. 2.

Таблица 1. Свойства поверхности циркония после MAO

Состав МАП	Внешний вид поверхности	Электролитическая емкость АОП, мкФ/см ²
Fe – 9% Si – 20% TiC	Черная, матовая	1,1
Fe – 15% SiC	Серая, матовая с цветами побежалости	1,5
Fe - 30%B ₄ C	Серая с желтоватым оттенком	4,5
Fe – 20% TiB ₂	Черная, матовая	22,0
Fe – 5%ZrC – 5% ZrO ₂ - 5% α-Al ₂ O ₃ .	Светло-серая, блестящая	80,0
Fe – 5% MoC – 5% WC	Черная, матовая	50,0

Таблица 2. Свойства поверхности стали после MAO

Состав МАП	Внешний вид поверхности	Изменение массы после MAO, мг/см ²
Fe – 9% Si – 20% TiC	Темно-серая	+1,6
Fe - 9% Si - 5% α-Al ₂ O ₃ .	Светло-серая, матовая	+5,3
Fe - 9% Si – 10% α-Al ₂ O ₃ – 10% TiC	Светлая, блестящая	-5,4
Fe – 10% SiC	Черная, блестящая	-0,12
Fe – 15% SiC	Светлая, матовая	-8,6
Fe - 30%B ₄ C	Светлая, блестящая	-5,4
Fe – 20% TiB ₂	Темно-серая	+0,23
Fe – 5%ZrC — 5% ZrO ₂ – 5% α-Al ₂ O ₃ .	Темно-серая матовая	+1,3
Fe – 5% MoC – 5% WC	Черная, блестящая	+3,3

Как и в случае циркония, порошки, содержащие карбиды неметаллов, в процессе MAO выступают в качестве инертных абразивных материалов, элементы которых не участвуют в создании поверхностного модифицированного слоя. При обработке порошками, содержащими SiC и B_4C , наблюдается убыль массы, которую можно приписать обычному абразивному съему поверхностного слоя металла. В случае порошков, содержащих карбиды ZrC, MoC, WC а также оксиды ZrO_2 и Al_2O_3 наблюдается увеличение массы, что свидетельствует о микролегировании поверхностного слоя металла.

В табл. 3 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхностного слоя стали после MAO различными порошками. Содержание основных легирующих компонентов стали в поверхностном слое остается без изменений. Наблюдается незначительный переход алюминия в поверхностный слой. Наиболее значительный эффект наблюдается в случае МАП с карбидом вольфрама, резкое повышение концентрации которого сопровождается таким же резким увеличением содержания в поверхностном слое кислорода.

По-видимому, при проведении MAO карбиды переходных металлов участвуют в трибохимических реакциях с металлом-подложкой и элементами окружающей атмосферы.

Состояние и свойства поверхности алюминия САВ-1Т после MAO

Свойства поверхности САВ-1Т после MAO различными порошками представлены в табл. 4. Поверхность алюминия при повышенных температурах всегда покрывается оксидной пленкой, обладающей свойствами изолятора. С увеличением толщины оксидной пленки емкость системы алюминий-оксид-электролит уменьшается. Это наблюдается на образцах алюминия после обработки МАП, содержащих карбиды циркония, молибдена, а также оксиды алюминия и циркония. Однако обработка алюминия порошком, содержащим карбид вольфрама, приводит к возникновению поверхностного слоя с неплохими проводящими свойствами. По-видимому, микролегирование поверхности алюминия вольфрамом создает слой с полупроводниковыми свойствами.

Таблица 3. Результаты рентгеноспектрального анализа поверхностного слоя стали после MAO

Состав МАП	Содержание элементов, масс. %					
	Al	Si	Ti	Mo	W	O
Исходная поверхность	–	1,4	–	0,6	–	–
Fe - 9% Si – 10 % α - Al_2O_3 – 10% TiC	1,2	1,6	4,7	0,7	–	8
Fe – 15% SiC	–	1,6	–	0,5	–	17
Fe – 5% MoC – 5% WC	–	3,2	–	3,0	12	29

Таблица 4. Свойства поверхности алюминия САВ-1Т после MAO

Состав МАП	Емкость мкФ/см ²	Сопротивление, Ом·см ²	Внешний вид поверхности
Fe+ 5% Al_2O_3 +5% ZrO_2 +5% ZrC	0,36	340	Черная, матовая
Fe+ 5% MoC +5% WC	0,034	5600	Светло-желтая, блестящая.
Fe+10% WC	64	11	Серая, матовая
Fe+ 10% Mo ₂ C	0,084	900	Серая, слабо блестящая

Заключение

Областью применения магнитно-абразивной обработки обычно является очистка и полирование поверхности металлов. Для этого обработка проводится при таких параметрах процесса (напряженность магнитного поля, зазор между полюсами, скорость подачи детали в зону обработки, продолжительность обработки), при которых обеспечивается максимальный съём поверхностного слоя металла за возможно короткое время с эффективным снижением шероховатости поверхности. Иногда проявляющееся при МАО загрязнение поверхности материалом абразива считается нежелательным явлением и связано с повышением температуры в зоне обработки. Для предотвращения этого в зону обработки непрерывно вносят смазочно-охлаждающую жидкость (СОЖ).

Напротив, локальное повышение температуры в зоне обработки создает возможность модификации поверхности металлов с помощью магнитно-абразивной обработки, при которой выгодно сочетается, с одной стороны, обычная магнитно-абразивная очистка поверхности, а с другой стороны, микролегирование поверхностного слоя элементами абразивного порошка. Основным отличием от обычной МАО является проведение процесса в условиях, благоприятствующих протеканию трибохимических реакций между обрабатываемым металлом, элементами абразивного порошка и окружающей атмосферы. Этому способствует повышение магнитной индукции, уменьшение ширины рабочего зазора между магнитными полюсами, повышение линейной скорости обработки и отказ от применения СОЖ.

Результаты проведенных экспериментов показали, что при выборе в качестве абразивной составляющей МАП карбидов переходных металлов можно провести микролегирование поверхностного слоя, т.е. модификацию поверхности металла [5]. Исследования обработанных поверхностей сплавов циркония, алюминия и нержавеющей стали показали, что состав МАП оказывает заметное влияние на их свойства. Установлено, что в результате МАО на металле образуется поверхностный слой с включениями элементов окружающей атмосферы (кислорода) и абразива (алюминий, титан, молибден и вольфрам).

Список литературы

1. Барон Ю.М. Технология абразивной обработки в магнитном поле - Л.: Машиностроение, 1975. - 128 с.
2. Сакулевич Ф.Ю. Основы магнитно-абразивной обработки. - М.: Наука и техника, 1981. - 328 с.
3. Хайнике Г. Трибохимия. - М.: Мир, 1987. - 582 с.
4. Никитин К.Н., Орлов В.К., Шлепов И.А., Шестаков Е.Ф. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2002, Вып.1(59), С. 67-73
5. Патент РФ № 2200771 МПК 7 С 23 С 26/00

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

Ответы на вопросы читателей Answers to Readers Questions

Вопрос: При существующей в России реагентной технологии очистки сточной воды гальванических производств достигнуть установленных во многих городах России норм содержания в ней вредных веществ (ПДК) в настоящее время не представляется возможным [1]. Какие действия можно предпринять, чтобы уменьшить штрафы за их превышение?

Ответ: Уменьшения выставляемых штрафов за превышение ПДК можно добиться, если оппорить результаты анализа сточной воды предприятия в арбитражном суде. Для этого необходимо проверить правильность выполнения отбора проб сточной воды и правильность определения того или иного вещества в пробе работниками водопроводно-канализационного хозяйства города.

Рассмотрим этот вопрос на примере определения ионов меди. Метод определения концентрации ионов меди в сточной воде начинается с отбора проб воды и ее консервации. Метод отбора и консервация пробы сотрудниками управления водопроводно-канализационного хозяйства должны выполняться в строгом соответствии с **ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»**.

В соответствующем журнале должны быть произведены необходимые записи с указанием времени отбора пробы, посуда в которую осуществлен отбор пробы и т.д. Так как ПДК относится к **ионам** меди, то при отборе пробы воды необходимо на месте произвести ее фильтрацию, о чем должна быть сделана запись в журнале отбора проб.

Дальнейшее определение концентрации ионов меди производится в лаборатории в соответствии с методикой **ПНД Ф 14.1:248-96 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца»**.

Норма погрешности методики при концентрации ионов меди в воде от 0,01 до 1,0 мг/л равна 25%, поэтому **превышение ПДК на 25% не является нарушением** и не может служить основанием для предъявления штрафных санкций предприятию.

Необходимо отметить, что **выполнить** данную методику в полном объеме **не представляется возможным** по следующим причинам:

1. в методике указано, что анализ надо проводить при $\lambda = 430$ нм, однако нет указаний на то,

насколько точно должна быть установлена длина волны. Годится ли для измерений фотокалориметр или необходим спектрофотометр со строгой монохроматичностью? Все это создает неопределенность в выполнении методики, от результата которого зависит достоверность анализа;

2. согласно методике определение концентрации ионов меди должно производиться химиком-аналитиком, однако, в «Общероссийском классификаторе профессий рабочих, должностей служащих и тарифных разрядов» (принят постановлением №367 Госстандарта РФ) данной должности не предусмотрено;

3. Если оптическая плотность раствора полученной аналитической формы зависит от времени, то это существенно снижает точность (достоверность) анализа. В таком случае необходимо точное указание промежутка времени, через который надо проводить измерение, а такого указания в методике нет.

Рассмотрение прочих методик на определение других веществ показывает аналогичные неточности.

Таким образом, администрация предприятий имеет полное право подвергать сомнению полученные результаты анализа и опровергать их в арбитражном суде.

В Пензе одно из предприятий выиграло дело (администрация предприятия усомнилась в правильности выполнения анализов сточной воды работниками управления «Водопроводно-канализационного хозяйства») в арбитражном суде у городского управления «Водопроводно-канализационного хозяйства» на сумму более 600 тыс. руб.

Имеется другой способ, который позволяет вернуть часть денег, выплаченных за превышение не обоснованных ПДК вредных веществ в сточной воде.

Администрация предприятия имеет договор с управлением водопроводно-канализационного хозяйства о поставке воды на предприятие питьевого качества.

Так как, особенно в осенний и весенний период времени, управления водопроводно-канализационного хозяйства поставляют воду, которая, как правило, не соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.559 «Питьевая вода. Гигиенические требова-

ния к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения», то администрация предприятия может и имеет полное право подавать иски в арбитражный суд на местные управления водопроводно-канализационного хозяйства за данное нарушение.

[1] Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности», том XII, № 3, 2004 год, с.48.

Перельгин Ю.П.

Вопрос: Как в производственных условиях определить выход по току при цинковании в щелочных бесцианистых растворах?

Ответ. Методика определения выхода по току (ВТ) цинка

Необходимое оборудование:

1. Аналитические весы с ценой деления желательнее не менее 0,0001 г.
2. Источник тока (выпрямитель) на ток 2-5 А (например Б5-46; Б5-47; Б5-48);
3. Амперметр с ценой деления 0,01 А (10 мА);
4. В качестве электролитической ячейки можно использовать любую емкость из инертного материала любой формы, например, прямоугольной (см. рисунок) или цилиндрической – стакан объемом 0,5-1 л.
5. В качестве анодов используют цинковые пластинки, между которыми помещают образец – катод прямоугольной формы, вырезанный из стали. Размер катода 0,25х0,2 дм (рабочая площадь поверхности (S) катода 0,1 дм²).

Расчет выхода по току.

1. Выбирают плотность тока (i) при которой предполагается определять ВТ, например, 1,5 А/дм². Рассчитывают ток (I), соответствующий данной плотности тока, который надо выставить на амперметре: $I = i \cdot S = 1,5 \text{ (А/дм}^2) \cdot 0,1 \text{ (дм}^2) = 0,15 \text{ А}$.

2. Продолжительность электролиза выбирают с учетом того, что масса получаемого осадка должна быть не менее 0,05 г. Для приведенных выше плотности тока и размера образца (катода) указанный привес будет соответствовать толщине покрытия более 10 мкм. Для получения более достоверных результатов рассчитывают время электролиза (τ), необходимое для нанесения покрытия толщиной 15 мкм, условно принимая выход по току равным 100%: $\tau = (\delta \cdot \rho) / (q \cdot i \cdot \text{ВТ})$ (ч), где δ – толщина покрытия, ρ – плотность цинка 7,13 г/см³, q – электрохимический эквивалент цинка 1,22 г/(А·ч), ($q = M / nF = 65,4 / (2 \cdot 26,8)$).

3. Рассчитывают ВТ цинка по следующей формуле: $\text{ВТ} = m_{i, \text{практ}} / (q \cdot I \cdot \tau)$, где

$m_{i, \text{практ}}$ – количество граммов металла, оса-

дившегося на катоде, г;

I – значение тока, выставленное на источнике тока, А;

t – время электролиза, час;

q – электрохимический эквивалент цинка, 1,22 г/(А·ч).

Порядок проведения опыта.

1. После проведения всех необходимых по техническим условиям подготовительных операций (таких как, например, обезжиривание, травление, активирование) тщательно просушенный стальной образец взвешивают на аналитических весах.

2. В электролизер наливают исследуемый раствор, в него помещают стальной катод и цинковые аноды. Расстояние между катодом и анодом не менее 4 см.

3. На источнике питания выставляют необходимое значение тока.

Включают электрический ток, время электролиза контролируют по секундомеру.

4. По окончании электролиза образцы извлекают из ячейки, промывают, тщательно просушивают, взвешивают на аналитических весах и производят окончательный расчет выхода по току цинка

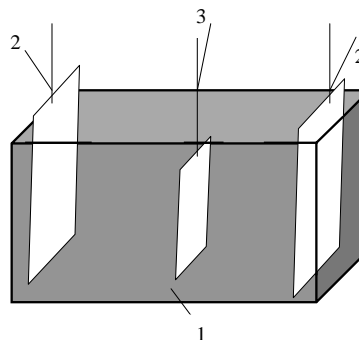


Рис.1. Схема расположения электродов в электролизере
1 – Электролитическая ячейка, заполненная электролитом цинкования; 2 – аноды; 3 – стальной катод

Павлов М.Р.

Question: In which way zinc current efficiency for zincate baths can be determined in a plating shop.

Answer: A detailed explanation is given.

Pavlov M.R.

Об опыте эксплуатации генератора цинка в технологии цинкования из щелочных бесцианистых электролитов

Как известно, бесцианистые щелочные (цинкатные) электролиты цинкования содержат два основных компонента - щёлочь и цинк в соотношении примерно 10:1. При нанесении покрытий из таких электролитов с использованием растворимых цинковых анодов из-за большой разницы анодного (100%) и катодного (55-85%) выходов по току это соотношение достаточно быстро меняется и в электролите накапливается цинк в концентрации выше допустимой. Избыточному накоплению цинка способствует также и высокая его растворимость в щелочных растворах без тока. Поэтому при длительном простое (более 3-4 часов) растворимые аноды необходимо извлекать из ванны. Отрицательной стороной применения растворимых анодов является также их шламование. Для предотвращения этого явления и его отрицательных последствий (например, таких, как появление шероховатости осадков) применяют анодные чехлы и непрерывную прокачку электролита через 10-ти микронный фильтр.

Чтобы избежать этих проблем, вместо растворимых цинковых анодов применяют нерастворимые стальные. В этом случае концентрация цинка в электролите быстро убывает и возникает необходимость постоянной корректировки ванны по цинку. Источником цинка может служить заранее приготовленный насыщенный раствор цинката. Такой раствор, приготовленный из ZnO и NaOH, содержит 160 г/л металла и 530 г/л NaOH и, по мере необходимости, добавляется в ванну цинкования.

Другой, более предпочтительный способ, который широко используется в США - применение так называемого **внешнего генератора цинка** позволяет быстро и дозированно увеличивать концентрацию металла в ваннах щелочного цинкования. Такой генератор представляет собой вспомогательную «ванну-генератор» объёмом примерно 10-15% от основной ванны цинкования. Ванна-генератор заполняется цинковым электролитом, затем в неё помещается максимально возможное количество цинка, но не менее 5-8 дм² на 1 л. раствора. Цинк в этой ванне растворяется химически (без тока). Важно подчеркнуть, что растворение цинка в виде нарубленных кусочков (цилиндрической или шарообразной формы), помещённого в корзины из низкоуглеродистой стали, например Ст3, происходит в 5-6 раз быстрее, чем листового катаного цинка.

Ванну-генератор удобно устанавливать значительно выше гальванической ванны. В этом случае подача в гальваническую ванну обогащённого цинком раствора происходит самотёком. По мере уменьшения объёма концентрата в генераторе в него с помощью насоса подаётся порция электролита из гальванической ванны. Концентрацию NaOH в генераторе поддерживают на уровне 140-150 г/л. Генератор снабжён циркуляционным насосом - 4-5 объёмов/час, что позволяет значительно ускорить растворение цинка. Температура как концентрата в генераторе, так и раствора цинкования - комнатная. При соблюдении указанных условий концентрация цинка в генераторе за 24 часа достигает 55-60 г/л. Следует заметить, что в холодное время года, когда температура в цехе низкая, потребность в подогреве становится очевидной. В противном случае скорость растворения цинка падает столь значительно, что делает использование генератора неэффективным.

Как сказано выше, генератор используют в качестве быстрого источника цинка путем периодического добавления раствора, обогащённого цинком в гальваническую ванну. При большей ёмкости генератора (15-25% от основной ванны) возможно использовать генератор в режиме постоянного протока.

Л. Филатов

Директор производства гальванического завода P&J Industries, Inc., г. Толедо, США.

Industrial Experience of the Operation of Zinc Ions Generator

Operation of zinc ions generator in a job shop P&J Industries, Inc., Toledo, USA, is described. The generator ensures the maintenance of desirable constant zinc ions concentration in an alkaline non-cyanide plating solution using insoluble steel anodes.

L. Filatov, Director of Production, P&J Industries, Inc., Toledo, USA.

Рефераты

Abstracts

Referate

Электроосаждение металлов и сплавов

Покрывтия из благородных металлов на элементах соединительной техники в электронике. Edelmetallbeschichtungen fuer die Verbindungstechniken in der Elektronik. // Galvanotechnik. 2006. –97, №7. –1654.

Перечислены системы покрытий из неблагородных и благородных металлов для таких элементов соединительной техники, как штеккерные разъемы, скользящие и прижимные контакты, паяемые и клеевые соединения, а также крепление проволочных контактов к матрице. Приведены следующие характеристики покрытий из благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pd-Ni, Pt, Rh, Ru): электрическое сопротивление, твердость, пластичность, износостойкость, термостойкость, коррозионная стойкость, паяемость, стоимость в Евро/мкм/дм² и области применения.

Хромирование изделий из алюминия при ремонте старинных изделий. Verchromung von Aluminiumteilen fuer Oldtimer. // Galvanotechnik. 2006. –97, №9. –2193.

При ремонте и восстановлении больших загрязненных и прокорродированных изделий из Al-литья от старинных машин предложено использовать следующую технологическую схему: очистка щеткой поверхности с помощью органического растворителя или венской извести, удаление Cu- и Ni-покрытий анодно при 65°C и плотности тока 2-8 А/дм² в электролите, представляющим собой смесь H₂O:H₂SO₄=1:1, в которую введено 50 мл/л глицерина, а хромовое покрытие в смеси HNO₃ и воды, обезжиривание в растворе (в г/л): Na₂CO₃ 20-25, тринатрийфосфат 20-25, 60-80°C, 3 мин, травление при 90°C в течение 30 сек. в разбавленном растворе HNO₃, а изделия из Al-литья 2-5 мин. в 15%-ной H₂SO₄, цинкатная обработка в растворе состава (в г/л): NaOH 345, карбонат Zn 87, FeCl₂ 23, ZnO 23, сегнетова соль 100 (несколько циклов), цианистое меднение, кислое меднение на толщину 20-30 мкм, затем никелирование и хромирование.

Контроль процессов осаждения. Control of Deposit Processes – Ueberwachung von Abscheidprozessen. // Galvanotechnik. 2006. –97, №8. –1886.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на “East Forum” 1-2 июня 2006 г. в Швабиш-Гмюнде и посвященных исследованию процесса осаждения покрытий Cd-Se на подложку из TiO_x, осаждению магнитомягких покрытий из сплава Fe-P пульсирующим током, нанесению слоистых покрытий Co-Cu/Cu с необходимыми магнитными свойствами, осаждению покрытий Co-Mo и Ni-W из цитратных электролитов, анодированию Al из электролитов на основе щавелевой кислоты, использованию пульсирующего тока при получении нанокристаллических покрытий из Ni, закономерностям осаждения Pd- и Au-покрытий из электролитов на основе 1-бутил-3-метил-имидазолиум-хлорид-тетрафторборат (Bmim ClBF₄), измерению шероховатости медных покрытий и др.

Катодный процесс в слабокислых электролитах, предназначенных для осаждения сплава палладий-кобальт. Kathodenprozesse in einem schwachsauren Chloridelektrolyten zur Abscheidung von Palladium-Kobalt-Legierungen. // Galvanotechnik. 2006. –97, №8. –1850.

С помощью катодных поляризационных кривых и измерений выхода по току изучалось влияние состава электролита (без Pd) и типа применяемого анода (растворимый из Co и нерастворимый из Pt) на выход потоку Co и механизм катодных реакций. Состав электролита (в мл/л): этилендиамин 200, конц. HCl 200, CoCl₂*H₂O 10-20 г/л. Показано, что при использовании нерастворимого анода выход по току Co ниже, чем при использовании растворимого анода. Количество ступеней в катодной реакции равно 4, а при использовании растворимого анода - 3.

Гальваническое осаждение паяемых покрытий для снижения окрашивания после оплавления оловянных покрытий. Electroplating on Connectors to Prevent Tin Reflow Discolouration. // Galvanotechnik. 2006. –97, №7. –1628.

Для снижения окрашивания Sn-покрытий при воздействии высокой температуры при пайке (235°C) и снижения вискорообразования предложено использовать следующую систему покрытий: химический Ni-P (1-2 мкм) и слой сатин-оло-

ва (2-3 мкм), который имеет крупные зерна, с последующей обработкой в кислой среде, снижающей поверхностные дефекты. Такая технология позволяет резко снизить образование окисной пленки на поверхности Sn-покрытия и, соответственно, окрашивание его после пайки (хотя цвет Sn-покрытия мало влияет на параметры паяемого места). Наблюдается также очень низкая вероятность образования вискерсов, что связано с малой протяженностью межзеренных границ.

Равномерное распределение толщины покрытий при нанесении гальванических покрытий в барабанах. Gleichmaessige Schichtdicke beim Trommelgalvanisieren. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №7. – 1713.

Оптимального распределения толщины покрытий (отклонение 10-15%) можно добиться при выполнении следующих условий: степень заполнения барабана изделиями должна колебаться в пределах от 1/4 емкости барабана до 1/3; скорость вращения барабана должна быть максимально высокой, токоподвод к катоду должен осуществляться с помощью гибкого кабеля и спиральных контактов, электролит должен содержать минимальное количество соли металла (а также как можно больше свободного цианида, если электролит цианистый), средняя плотность тока должна быть для Ni 0,5-1 А/дм², Cd и Zn 0,8-1 А/дм², Cu и латуни 0,3-0,5 А/дм², максимально возможное время экспозиции.

Хромовые покрытия, полученные из трех- и шестивалентных электролитов, близки по оптическим характеристикам и коррозионной стойкости. Glanzchromelektrolyt auf Chrom (III) basis – chrom (VI) gleichwertig in Optik und Bestaendigkeit. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №9. – 2141.

Приведены сравнительные характеристики электролита блестящего хромирования на основе Cr(III) "TriMac III" и блестящего хромирования на основе Cr(VI) "Mach2" (стандартный электролит хромирования MacDermitt). TriMac III содержит в своем составе проводящую соль (250-300 г/л), сернокислую соль Cr(III) 10-20 г/л (по хрому), температура 50-65 °С, pH 3,2-3,8, плотность тока 7-15 А/дм², напряжение менее 12 В, легкое движение электролита). Показано, что коррозионная стойкость покрытий TriMac III сравнима с покрытиями "Mach2" при одинаковой толщине, а скорость осаждения первого покрытия не только выше, чем у "Mach2", но и значительно меньше зависит от плотности тока. К тому же отмечается значительно меньшая агрессивность электролита по отношению к покрываемому изделию и не отмечается различие в цвете покрытий.

Осаждение хрома из водных электролитов.

Chromabscheidung aus waessrigen Elektrolyten. Teil 9: Neue Theorien. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №7. – 1668.

Подробно описан ход поляризационной кривой в растворе хромата в присутствии и в отсутствии H₂SO₄, а также приведены химические и электрохимические реакции, протекающие на катоде по мере повышения потенциала. Описаны также процессы, проходящие в катодной пленке и проиллюстрирована молекулярная модель дихромат (III) - хроматосульфатохромат (III), присутствующего в порах пленки. После отключения тока происходит разрушение пленки по реакции:

$$\text{Cr}_2[\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_5(\text{SO}_4)] + \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{SO}_{10} + 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{H}_6[\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_5\text{SO}_4].$$
 Показано, что описываемая поляризационная кривая не может быть использована для интерпретации процессов, протекающих при осаждении хрома.

Трехвалентный хром в электролитах твердого хромирования. Dreiwertiges Chrom in Hartchromaedern. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №8. – 1926.

Описаны способы снижения концентрации ионов Cr(III) в стандартных электролитах хромирования (CrO₃ 250 г/л, H₂SO₄ 2,5 г/л). Для снижения концентрации Cr(III) с 22 г/л до оптимальных 5 г/л рекомендовано прорабатывать электролит при катодной плотности тока в 60 А/дм² и анодной плотности тока максимально 2 А/дм². Тогда время снижения концентрации с 22 г/л до 5 г/л будет при 80 °С – 22 часа, при 50 ° – 41 час и при 20 °С – 126 часов. Если содержание Cr(III) очень велико, то снизить концентрацию H₂SO₄ в электролите можно с помощью BaCO₃ (1 г H₂SO₄ нейтрализуется 2 г BaCO₃).

Покрытия из благородных металлов для контактных соединений в электронике. Edelmetallbeschichtungen fuer die Verbindungstechniken in der Elektronik. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №8. – 1855.

Приведены такие технические и стоимостные характеристики покрытий для штеккерных разъемов, как электрическое сопротивление (mOm/см), твердость (mHV20), пластичность, износостойкость, термо- и коррозионная стойкость, паяемость и стоимость в Евро/мкм/дм². Охарактеризованы следующие покрытия: чистое Au-покрытие, твердое Au-покрытие, чистое Ag-покрытие, твердое Ag, Pd, Pd-Ni, Pt, Rh, Ru покрытия. Самое дорогое покрытие из Pt или Rh (6,02 Евро/мкм/дм²), а самое дешевое из Ag (0,026 Евро/мкм/дм²).

Свободная от шестивалентного хрома автомобильная индустрия. Chrom (VI) freie Fahrzeugindustrie. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №7. – 1708.

Приведены краткие рефераты докладов,

сделанных на семинаре в Эссене 10 мая 2006 г., и посвященных требованиям к промышленности - в связи с запретом использования Cr(VI): применению слоистых Zn-покрытий, наносимых химико-механическим способом, с соответствующей пассивацией (без Cr(VI)), уплотнением и термообработкой, использованию Zn-фосфатирования перед лакированием автомобильных кузовов, использованию термодиффузионных покрытий из Zn. С целью снижения водородной хрупкости и повышения коррозионной стойкости применяют толстослойное пассивирование в растворах, содержащих Cr(III), Co и нитрат Na и др.

Осаждение покрытий никель-фосфор и никель-фосфор с наночастицами на металлическую подложку. Abscheidung von Nickel-Phosphor- und Nanodispersions-Nickel-Phosphor-Schichten auf Metallsubstraten. // Galvanotechnik. 2006. -97, №9. -2115.

Изучалось влияние типа частиц размерами 3-60 нм (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) на толщину, прочность сцепления, количество частиц в покрытии при осаждении Ni-P-покрытий химическим способом из растворов, содержащих сульфат никеля, гипофосфит натрия, а также комплексообразователь, буфер и стабилизатор (pH 4,6-4,8, 82°C) с и без активирования, на подложки из Al, Fe, Ti и Ni. Показано, что на эти подложки композиционные покрытия на основе NiP можно осаждать без предварительного активирования в растворах солей Pd. В зависимости от состава электролита и предварительной подготовки в течение 60 мин. можно осаждать качественные покрытия толщиной 10-18 мкм с содержанием второй фазы 1-3 вес.%, 3-6% фосфора и 90-95% никеля.

Электрохимическое исследование образования цинкатного слоя на различных сплавах алюминия. Elektrochemische Untersuchungen zur Zinkat-bildung an verschiedenen Aluminiumlegierungen. // Galvanotechnik. 2006. -97, №9. -2133.

С помощью измерения «свободного» коррозионного потенциала сплавов Al 99,9Mg 1, AlMgSi 0,5, AlSi 11, AlSi11/Mg, AlMg 0,7Si в растворе бесцианистой цинкатной обработки Alumon EN (фирма "Enthone GmbH") было показано, что для сплавов определенных составов необходима двухступенчатая цинкатная обработка для улучшения сцепления поверхности Al с гальваническим покрытием. Например, для сплава AlSi11Mg предложена следующая схема обработки: обезжиривание в растворе "Enpreper NS 35" (30 г/л, 60°C, 3 мин), травление в HNO_3 (50 об.%) в растворе "Actane 70" (100 г/л, комнатная, 2 мин.), промывка, цинкатная обработка в растворе "Alumon EN" (300 мл/л, темпе-

ратура комнатная, 2 мин), промывка, снятие цинкатного покрытия в 50%-ном растворе HNO_3 (30 сек., температура комнатная) промывка, цинкатная обработка в "Alumon EN" (300 мл/л, температура комнатная, 2 мин.), промывка, сушка в теплом воздухе.

Снижение проникновения водорода с помощью "First Protect". Vermeidung von Wasserstoffinduzierung mit First Protect. // Galvanotechnik. 2006. -97, №7. -1715.

Приведено содержание доклада, сделанного 7 марта 2006 года в высшей школе Нюрнберга и посвященного методам снижения выделения водорода в процессах предобработки, цинкования и послеобработки стальных изделий. При предобработке рекомендуется использовать анодное обезжиривание, при цинковании - слабокислые хлоридные электролиты с высоким выходом по току и высокой рабочей температурой (до 80°C), а при послеобработке (особенно, внутренних поверхностей) ингибитор "First Protect Katalyt", защищающий к тому же и от воздушной коррозии. При такой технологической схеме можно не подвергать изделия термообработке.

Экология

Технологии защиты окружающей среды в производстве печатных плат в Китае. Umwelttechnologien in der Leiterplattenindustrie in China. // Galvanotechnik. 2006. -97, №7. -1699.

Сообщается, что немецкая фирма "Goema GmbH" поставила в Китай установку для очистки производственных вод и получения свежей воды для промывки производительностью 1500 м³ в день с непрерывным циклом работы. Установка предназначена для очистки производственных вод, получаемых при производстве печатных плат.

Гальваника без отходов - недостижимая мечта? Galvanik ohne Abfall - ein unerreichbarer Wunschtraum? // Galvanotechnik. 2006. -97, №7. -1642.

Отмечено, что в настоящее время в Европе работают более 10000 гальванических предприятий, на которых трудится более 440000 сотрудников. В 2002 году в Германии отходы от гальваники в виде шламов превысили 80000 тон (в 1997 году - 250000). Описан проект "Zermeg" (Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanising Plants), который направлен на оптимизацию гальванического производства за счет простой, быстрой и экономичной аналитики, обобщения производственного опыта, опробования различных комбинаций процессов (например, предварительная очистка и мембранный или ионообменный метод) создание соответствующих моделей, более полная реализация производственного потенциала.

Общие вопросы

Генеральная ассамблея Швейцарской гальваники. *Generalversammlung der Swisssgalvanic.* // *Galvanotechnik.* 2006. –97, №7. –1696.

Сообщается, что 9-11 июня 2006 года в Давосе состоялось 74-ое заседание общества “Swissgalvanic”, на котором обсуждались вопросы, связанные с подготовкой проведения генеральной ассамблеи по случаю 75-летия Швейцарского гальванического общества, которое состоится 8-10 июня 2007 года в Базеле.

К столетию уравнения Тафеля. Celebrating

100 Years of the Tafel Equation. // *Galvanotechnik.* 2006. –97, №8. –1845.

Приведена биография Юлиуса Тафеля (родился в 1862 году), который в 1905 году вывел свое уравнение, связывающее перенапряжение и плотность тока при протекании электрохимических процессов. Уравнение Тафеля имеет большое значение при описании процессов нанесения электрохимических покрытий, коррозии и процессов, протекающих в аккумуляторах и топливных элементах. Подробно изложена суть этого уравнения и его значения для науки и промышленности.

**Информация о XIII Всероссийском совещании
«Совершенствование технологии гальванических покрытий»**

В Вятском государственном университете (г.Киров) с 26 по 28 сентября проходило традиционное XIII Всероссийское совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий». В совещании приняли участие около 100 представителей научных школ, бизнеса и практиков-технологов с предприятий России, имеющих гальванические производства. В программу совещания были включены 60 докладов, имеющих практическую направленность на решение проблем, актуальных для современной гальванотехники.

Ряд докладов касался исключения шестивалентного хрома из технологических процессов хромирования (Кудрявцев В.Н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Байзульдин Б.М, ООО «Сонис», Куряков Ю.Н., ОАО «Экомет»). Большой интерес вызвали доклады о новых технологиях цинкования (Азизбеян В.Г., Окулов В.В., АвтоВАЗ, г. Тольятти, Ившин Я.В., КХТУ, г. Казань), особенностях технологии холодного фосфатирования (Мамаев В.И., ВятГУ), технологии восстановления деталей методом холодного железнения (Лихачев В.А., ВятГУ) и другие.



Традиционной для этого совещания является экологическая тематика. В докладах Шишкиной С.В., Желудкова А.Н. были представлены результаты исследования возможности и условий применения мембранных методов для очистки сточных вод гальванического производства, а ОАО БМТ (г.Владимир) предлагало аппараты, использующие эти методы. Для создания замкнутой схемы водопотребления в докладе Домрачева Р.А. (ВятГУ, ОАО Электроприбор, г.Чебоксары) рекомендовался метод вакуумного выпаривания и обсуждались проблемы, возникающие при его использовании. Проблеме прямого измерения и снижения уноса солей из гальванических ванн был посвящен доклад Коваленко В.Л. (УГХТУ, г.Днепропетровск). Ряд фирм («Серфилко», «Сонис», НТК «Процесс», «Матусевич», «Атотех-Хемета-Иж» и др.) представили видеоматериалы и образцы своей продукции.

Участники совещания, приехавшие из 32 городов России, были едины во мнении, что на рынке оборудования и химикатов для гальванического производства мало отечественных разработок, что создает зависимость наших предприятий от иностранных поставщиков. Неоднократно высказывалось и получило поддержку мнение, что при внедрении новых процессов, составов, добавок необходимо учитывать не только цену, получаемое качество, но и экологичность технологии.

**Председатель оргкомитета совещания,
зав. кафедрой технологии электрохимических
производств ВятГУ, профессор Шишкина С.В.**

Хроника

**Юбилейное ежегодное научно-техническое совещание
«Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод» на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С. И. Лившица**

ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С. И. Лившица совместно с ООО «ЭКОМЕТ» 4-5 октября 2006 года провели юбилейное ежегодное научно-техническое совещание «Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод», приуроченное к 65-летию образования ОАО «Тамбовгальванотехника» (ТАГАТ) им. С. И. Лившица.

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

В рамках работы совещания была представлена информация о современном оборудовании и технологии гальванопокрытий, а также образцы гальванооборудования изготовленного ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица.

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

Анализу современного состояния и перспективам развития гальванопокрытий в России и за рубежом был посвящен доклад д.х.н., профессора, заведующего кафедрой РХТУ им. Менделеева, (г. Москва) **Кудрявцева В. Н.**

О практических решениях повышения экологической безопасности гальванических производств и состоянию окружающей среды на территории Тамбовской области было рассказано в докладе заместителя начальника Управления по охране окружающей среды и природопользования Тамбовской обл. (г. Тамбов) **Родионова А. Н.**

Основные направления развития ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица, совершенствования производства гальванического оборудования с применением современных конструкционных материалов и комплектующих изделий были изложены в докладе Технического директора, Председателя Совета директоров ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица (г. Тамбов) **Пономарева И. Н.**



Специалисты ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица доложили о новых разработках и о мерах по повышению эффективности нанесения покрытий за счет применения компьютерных технологий, и об опыте внедрения и эксплуатации различных систем очистки сточных вод, выпущенных ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица.

Об особенностях применения импульсных выпрямителей в составе гальванооборудования ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица рассказал Технический директор ООО «Навиком», (г. Ярославль) **Баранов С. В.**, а о повышении качества покрытий и эффективности производства за счет оптимизации процессов в гальванических ваннах – д.х.н., профессор, ТГТУ (г. Тамбов) **Литовка Ю. В.**

Специалисты ООО «Экомет» **Ток Л. Д., Куряков Ю. Н., Черных В. В., Моисеев С. С.** (г. Москва) рассказали о новых разработках по нанесению гальванических, лакокрасочных и электрофоретических покрытий, а также по осаждению металлопокрытий из бесцианистых электролитов, износостойкому и твердому хромированию.

Об опыте работы на гальванооборудовании производства ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица рассказали заместитель начальника металлургического производства ОАО «КБХА», (г. Воронеж) **Коротков В. Н.**, представитель ОАО «Мотор-Сич» (г. Запорожье, Украина) **Шахматов Н. В.** и представитель ООО «Криста» (г. Сызрань) **Денисов В. А.**

Гальванотехника и обработка поверхности

Выступили: **Палканов Ю. Ю.** (г. Челябинск), **Косяк П. В.** (г. Москва), **Степанов В. Н.** (г. Рассказово, Тамбовская обл.), **Алешин Р. Ю.** (г. Москва).

Во второй день работы участники совещания посетили предприятие ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица, где ознакомились с выпускаемым предприятием гальваническим оборудованием и технологией изготовления оборудования из стальных и полимерных материалов.

Были представлены автоматическая автооператорная линия защитно-декоративного хромирования АЛГ-680, линия механизированная автооператорная химического оксидирования, фосфатирования, нанесения оксидно-фосфатного покрытия на стальные детали в барабанах и на подвесках МЛХ-174, а также большая гамма средств малой механизации: колокольные ванны, установка покрытия мелких деталей насыпью, ванна барабанная, ванна ручного обслуживания из полипропилена, ванна с футеровкой фторопластом, фильтровальные установки, большой выбор гальванических барабанов и многое другое.

Работа совещания завершилась проведением «круглого стола».

Окулов Ю.А.

Annual technical conference "Modern Equipment and Processes in Electroplating Industry and Waste Treatment organized by "Tambovgalvanotechnika Co."

Information on the conference with 120 participants from 85 industrial plants located in Russia and CIS country.

Okulov Yu.A.