

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №1 за 2008 год

Осаждение металлов и сплавов	Применение нерастворимых анодов компании Умикор, Германия (бывшая Дегусса) в гальванотехнике <i>(на правах рекламы)</i> Влияние электрического сопротивления элементов оснастки и деталей на распределение тока при хромировании поршневых колец. <i>Андреев И.Н., Зотеев К.А., Окулов В.В.</i>
Экология	Применение трёхкамерных электролизёров для рекуперации хромовой кислоты. <i>Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Казакова К.В., Кругликова Е.С., Романенкова А.А.</i> Применение вакуумных выпаривателей для очистки сточных вод гальванического производства. <i>Тулепбаев В.Б., Дьяченко И.О. (на правах рекламы)</i>
Ответы на вопросы читателей	О положительных и отрицательных сторонах электро- и гальванокоагуляционных методов очистки сточных вод. <i>Виноградов С.С., Кругликов С.С.</i>
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов
Хроника	Информация о конференции в г. Тамбове
Персоналии	70 лет профессору Поповой С.С.

Применение нерастворимых анодов компании Умикор, Германия (бывшая Дегусса) в гальванотехнике **The use of "Umicore", Germany (former Degussa) insoluble anodes in electroplating**

Various applications of "UMICORE" anodes: platinized titanium for chromium plating and waste treatment, iridium/ruthenium oxide and iridium/tantalum oxide in the electrodeposition of copper from acid baths with the use of pulsing current and in the electrodeposition of precious metals and in the treatment of drinking water and water in swimming pools has been described.

Краткое руководство по выбору нерастворимых анодов

Нерастворимые аноды применяются в гальванотехнике в течение десятилетий. Выбор подходящих анодов определяется главным образом двумя техническими вопросами, на которые чаще всего не бывает однозначного ответа:

а) является ли система, состоящая из внешнего электрокаталитического функционального слоя и соответствующей подложки, стойкой в данном электролите?

б) Как быстро будут разлагаться (окисляться) на аноде добавки? Как быстро будут разрушаться вредные вещества при анодной обработке сточных вод?

Необходимость химической стойкости нерастворимых анодов определяется областями их применения – в основном это:

- использование при хромировании
- при дезинфекции воды в плавательных бассейнах
- для разложения цианидов в сточных водах

Применение анодов из платинированного титана при хромировании

При хромировании, также как и при осаждении других покрытий, важнейшей проблемой является достижение равномерности покрытия по толщине на всей покрываемой поверхности. В то же время известно, что электролиты хромирования обладают наихудшей из всех других электролитов рассеивающей способностью. Улучшить рассеивающую способность электролита, а, следовательно, и распределение металла путем улучшения электрохимических параметров процесса хромирования не удастся. Единственная реальная возможность улучшить равномерность распределения хрома заключается в изменении геометрических параметров. Наиболее эффективно эта проблема решается при использовании профилирован-

ных анодов (например, повторяющих форму деталей-катодов). Основная проблема здесь заключается в трудности придания обычно применяемым свинцовым анодам какой-либо сложной формы. Именно поэтому в последнее время все большее применение находят аноды из платинированного титана.

Аноды из платинированного титана (фирменная марка PLATINODE), изготовленные по высокотемпературной технологии компании Умикор (электроосаждение платины на титан из расплава), прекрасно подходят в качестве анодов для хромирования. По сравнению с анодами, изготовленными пиролитическим или электролитическим путем (электроосаждение из растворов), аноды PLATINODE имеют лучшее сцепление платины с основой, более длительное «время жизни» и чрезвычайно пластичны. Последнее особенно важно в тех случаях, когда необходимо изготавливать аноды сложной формы по индивидуальным заказам предприятий. Аноды из платинированного титана обладают высокой химической стойкостью в агрессивных концентрированных хромовокислых растворах.

Применение анодов из платинированного титана при обработке сточных вод

На анодах из платинированного титана кислород выделяется при очень большом перенапряжении. Поэтому такие аноды применяются при электрохимической обработке сточных вод, содержащих цианиды. При электролизе такой сточной воды из-за более низкого, чем у кислорода перенапряжения, на аноде в основном происходит окисление, а, следовательно, разрушение цианидов (рис.1).

Методы получения платинированных титановых анодов

В высокотемпературном процессе платинирования в качестве электролита используется расплав смеси солей цианидов натрия и калия при тем-

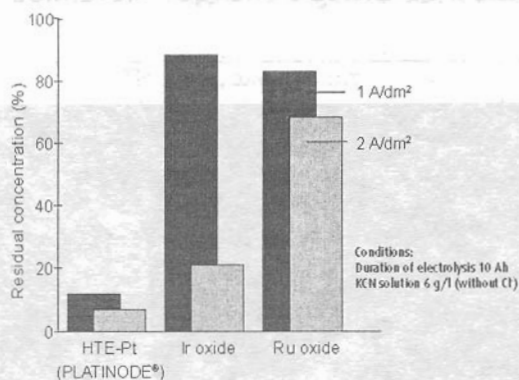


Рис.1. Остаточная концентрация цианидов после их обработки с использованием нерастворимых анодов. Раствор - 6г/л KCN

1. – платинированный титан; 2. – оксид иридия;
3. – оксид рутения.

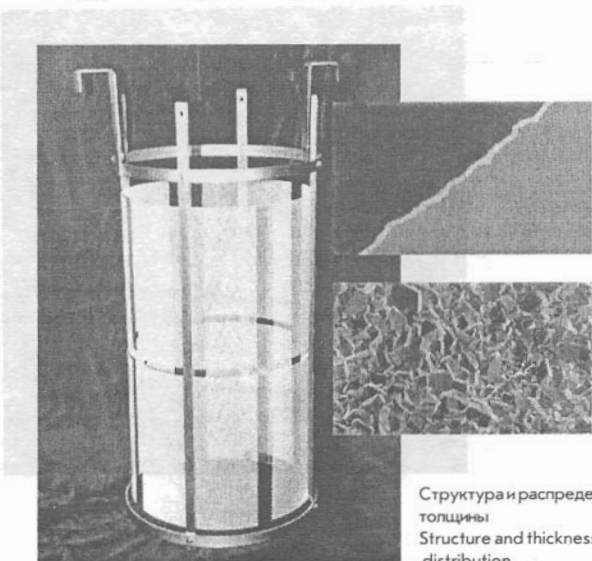
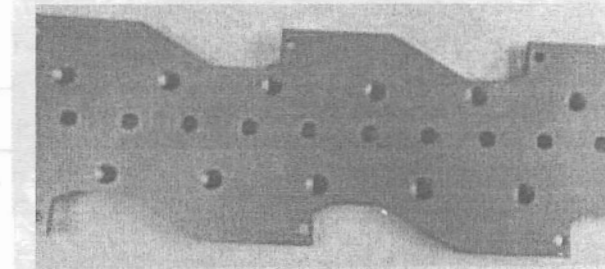
Продолжительность электролиза 10 А*ч.

Fig.1. Residual cyanide-concentrations after electrolysis with different anode-materials

блескообразующих и других добавок при электроосаждении металлов. С этой целью подбирают такие аноды, на которых низкое перенапряжение выделения кислорода.

Основные характерные особенности анодов из смеси оксидов следующие:

- кислород (и хлор) выделяются на этих электродах (в отличие от анодов из платинированного титана) с низким перенапряжением. Поэтому в электролитах, содержащих блескообразующие добавки, последние на анодах не окисляются, а, следовательно, не расходуются;
- прекрасно подходят для электроосаждения меди из кислых электролитов на импульсном токе (при изготовлении печатных плат);
- могут использоваться в электролитах с высокой концентрацией серной кислоты;
- подходят для использования в процессах электроосаждения драгметаллов;
- идеальны для дезинфекции питьевой воды и воды в плавательных бассейнах;
- подходят для использования в процессах умягчения питьевой воды.

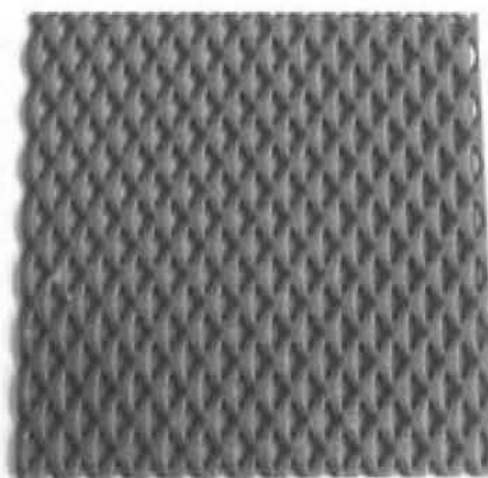
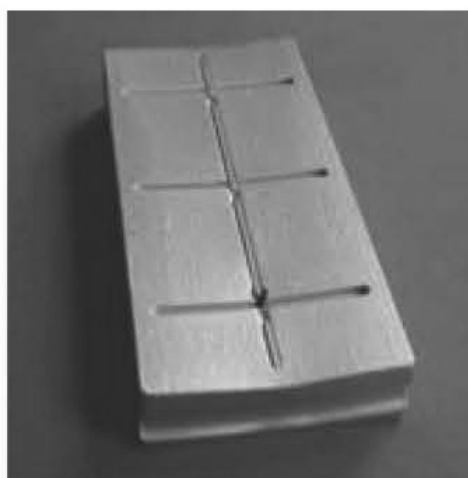
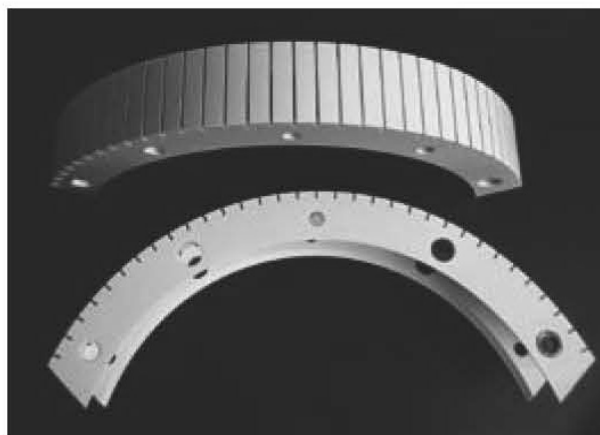
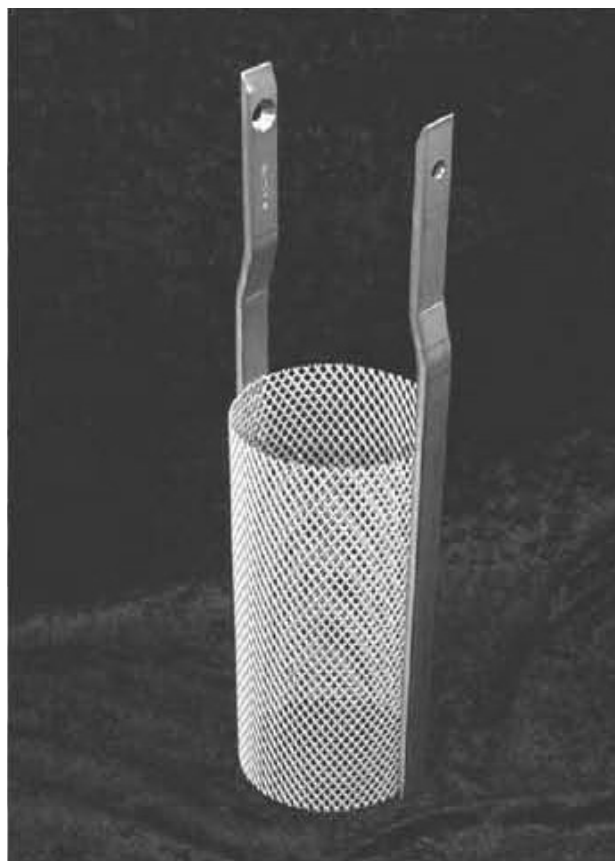


температуре 500–600°C. В качестве анода используется чистая платина. Из такого электролита осаждаются платиновые осадки высокой степени чистоты (>99,9%). При электроосаждении платины из расплава водород не выделяется, что позволяет получать пластичные осадки, не содержащие водород. При этом, естественно, не происходит наводороживание основы (титана). В этом одно из принципиальных отличий высокотемпературного процесса от электроосаждения из водных электролитов. Другое принципиальное отличие заключается в том, что из расплавов можно получать прочно сцепленные с основой осадки платины непосредственно на таких металлах, как нержавеющая сталь, сплав железо-никель, титан, тантал, ниобий, вольфрам и молибден. Рассеивающая способность расплавов, из которых осаждают платину, близка к рассеивающей способности водных цианидных электролитов. Покрываются равномерно по толщине даже на изделиях сложной формы.

Другие инертные аноды на основе оксидов металлов

Компания «Umicore» изготавливает также нерастворимые аноды на основе смеси оксидов металлов, например, иридия и рутения или иридия и тантала. При использовании нерастворимых анодов в гальванических процессах очень важно, чтобы не происходило окисления на этих анодах

Примеры анодов из платинированного титана и на основе оксидов металлов



Области применения различных анодных материалов
The following table lists the fields of application of different anode materials

Процесс, электролит Process, electrolyte	Pt-Ti	Иридий Iridium	Смесь оксидов иридия Iridium Mixed Oxide	Смесь оксидов рутения Ruthenium Mixed Oxide
Сильнокислый электролит рутенирования Ruthenium plating baths, strongly acid			X	
Сильнокислый электролит платинирования Platinum plating baths, strongly acid			X	
Сильнокислый электролит родирования Rhodium plating baths, strongly acid			X	
Сильнокислый электролит золочения Gold plating baths, strongly acid			X	
Слабокислый электролит золочения Gold plating baths, weakly acid	X			X
Щелочной электролит золочения Gold plating baths, alkaline	X			
Кислый электролит меднения Copper plating bath, acid			X	
Электролит твердого хромирования без ионов F ⁻ Hard chromium plating, fluoride-free	X			
Обработка воды в плавательном бассейне Treatment of swimming pool water				X
Очистка питьевой воды Drinking water conditioning		X		
Аммонийные электролиты палладирования и электроосаждения сплава Pd-Ni Pd ,Pd-Ni plating bath, ammoniacal				X
Обработка цианидных стоков Cyanide waste waters	X			
Рекуперация драгметаллов Electrolytic precious metal recovery			X	

Влияние электрического сопротивления элементов оснастки и деталей на распределение тока при хромировании поршневых колец

Андреев И.Н., Зотеев К.А., Окулов В.В.

Показано, что при хромировании чугунных поршневых колец, собранных в «пачки» на стержневой оправке, основное влияние на распределение электроосажденного металла между отдельными кольцами оказывает распределение тока внутри металлической системы, включающей «пачки» поршневых колец и элементы технологической оснастки.

Effect of Electric Resistance of Racking Devices on Current Distribution in Chromium Plating of Piston Rings

Andreev I.N., Zoteev K.A., Okulov V.V.

Metal distribution on a set of piston rings assembled on a racking device as a cylinder (Fig.1) was studied. Chromium plating solution used contained (g/l): CrO_3 240-260; H_2SO_4 0,8-1,2; NaSiF_6 3,6-4,0; Cr^{3+} 2,0-4,0; $\text{Fe}^{3+} < 11$. Operating conditions are given in Table 1 (t 55°C). Experimental data (Fig.2-5) reveals two areas of diminished thickness on rings located at relatively larger distances from the points of electric contacts, thus indicating on the possible contribution of insufficient conductivity of metal part of the whole electric circuit. Calculations (Fig.7) made by the authors (table 2) on the basis of an equivalent circuit (Fig.6) have proved an appreciable contribution of metal conductance to the current distribution.

Введение

Экспериментальные данные, которые были получены при исследовании процесса хромирования компрессионных и маслосъемных чугунных поршневых колец не удается объяснить с позиций обычных представлений о распределении тока в электролите гальванической ванны. Интересно было их сопоставить с расчетными данными, которые можно получать при учете влияния на распределение электроосажденного металла между деталями, одновременно обрабатываемыми на многоместной оснастке, иных факторов. Именно такой подход был использован в ряде отдельных случаев в поисках понимания причин «необычного» распределения тока на деталях при применении многоместной оснастки. В последнее время стало очевидно, что сопоставление эксперимента и расчета позволяет сделать любопытное заключение, касающееся важных концептуальных положений относительно проблемы распределения тока

на поверхности обрабатываемых деталей в гальванической ванне. Действительно, считается привычным полагать, что распределение металла на деталях определяется рассеивающей способностью электролита. Отсюда идут в ход рассуждения о роли поляризуемости реакции на электроде, проводимости электролита в сочетании с вкладом геометрических характеристик межэлектродного пространства и т.д. в процессе распределения тока и металла на рабочей поверхности заготовок. Это означает, что проблему равномерности распределения металла на поверхности покрываемых деталей в таких случаях сводят к распределению тока в электролите. Наши расчеты для подвесок разных практически важных типов [1-6] позволили заметить, что в проблеме равномерности покрытий на деталях в целом, т.е., в практической гальванотехнике, важная роль принадлежит вопросу о распределении тока «внутри металла». Этим положением подчеркивается, что ток по пути от то-

коподводящей штанги гальванической ванны до границы металла покрываемой детали с электролитом «разветвляется» внутри элементов оснастки и деталей. Часто, по-видимому, оба эффекта накладываются друг на друга, и в практически важных случаях их не удастся разделить. Хуже того, влияние одного фактора может ошибочно выдаваться за действие другого. А это значит, что поиски оптимальных решений могут оказаться в ложном направлении. Особенно удачным в качестве основы для иллюстрации этой идеи оказался процесс хромирования поршневых колец. Оправка и ячейка, в которой происходит хромирование, априори обеспечивают почти идеальное распределение тока в электролите. Весь эффект неравномерности оказывается связан в этом случае с распределением тока «внутри металла». Этот эффект может быть оценен и сопоставлен с экспериментальными данными, полученными на одной из действующих производственных установок для хромирования поршневых колец.

Целью данной работы является исследование распределения электроосажденного металла между отдельными кольцами при хромировании поршневых колец, собранных в пачки на стержневой оправке, а также оценка влияния электрического сопротивления элементов оснастки, самих колец и контактов их между ними на неравномерность распределения тока между покрываемыми кольцами при проведении процесса хромирования с использованием оправки стержневого типа.

Методика эксперимента

Для хромирования чугуновые поршневые кольца (компрессионные из высокопрочного чугуна ВЧ60-2, маслоъемные из серого чугуна ЛЧ2В2) собирали в пачки (пакеты) и монтировали на стержневые оправки, как показано на рис. 1. Пачки сжимали с регламентированным усилием согласно действующему техпроцессу на хромирование. На каждой оправке размещали по две пачки колец одного типа: компрессионных колец по 259 шт. в каждой пачке, более толстых маслоъемных по 130 шт.

После монтажа на оправки заготовки подвергали анодной активации для улучшения адгезии и получения хромового слоя необходимой структуры, затем с поверхности удаляли травильный шлам (частички графита) струйной обработкой при вращении оправок с кольцами.

Для хромирования в установке имелись две соединенные между собой ванны, каждая из которых имела 6 ячеек для установки оправок. В каждой ячейке по периферии размещались эллиптического сечения аноды, длина которых (погруженная часть 845 мм) согласована с длиной оправки (по-

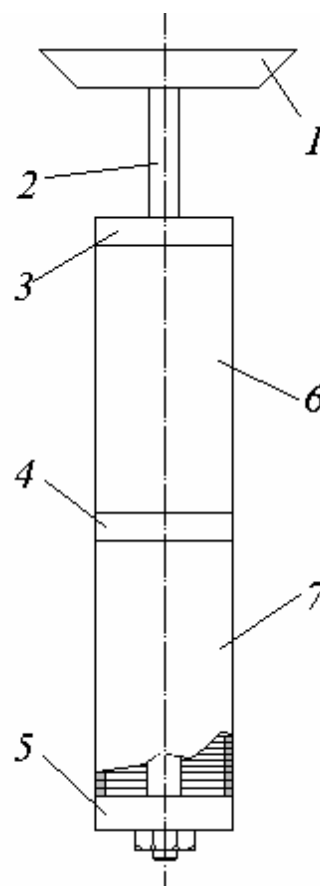


Рис.1. Схема оправки для хромирования поршневых колец:

1. – крюк оправки, 2. – стержень оправки из ст.45 (длиной 766 мм в зоне размещения пачек колец, диаметром 38 и 32мм в зоне размещения верхней и нижней пачек колец, соответственно), 3,4,5. – токоподводящие плашки (из Ст05кп толщиной 15 мм), 6,7 – пачки хромируемых колец (высотой 386-верхняя и 380 мм - нижняя).

Fig.1. Piston rings assembled into a cylindrical cathode.

1. – hook; 2. – internal rod; 3,4,5. – current-conducting plates; 6,7 – sets of rings to be plated

груженная часть 876 мм), размещенной в каждой ячейке. При хромировании оправки с кольцами вращались с частотой 1 об/мин.

Для хромирования использовался электролит состава (г/л): CrO_3 240-260; H_2SO_4 0,8-1,2; NaSiF_6 3,6-4,0; Cr^{3+} 2,0-4,0; Fe^{3+} <11. Процесс проводился при температуре 55° С. Другие параметры режима хромирования приведены в табл.1.

Таблица 1

Параметры режима хромирования компрессионных и маслоъемных колец на производственной установке с использованием типовой стержневой оправки

Table 1

Operating conditions for plating process using cathode assembly shown in Fig. 1.

Диаметр кольца, мм Ring diameter, mm	Тип кольца Ring type	Толщина хромового слоя, мкм Chrome plate thickness, μm	Плотность тока, A/dm^2 Current density, A/dm^2	Ток на оправку, А Total current, A	Необходимое количество электричества, А час Required amount at ampere hours
76	Компрессионное Compression	170	50	930	3900
	Маслоъемное Oil-collection	180	50	930	3400
79	Компрессионное Compression	170	50	970	4070
	Маслоъемное Oil-collection	180	50	970	3520
82	Компрессионное Compression	170	50	1010	4240
	Маслоъемное Oil-collection	180	50	1010	3650

Измерения толщины хромового слоя выполнялись металлографическим методом с помощью металлографического микроскопа «OLYMPUS STM-DC» в поперечном сечении колец без заливки шлифа с использованием магнитного крепления образцов. Прибор позволял измерять толщину слоя хрома в любой точке сечения кольца. Для большей четкости выявления границы основного металла и покрытия проводилось травление шлифа.

Результаты и их обсуждение

При случайном отборе для измерений колец, хромируемых на оправках при нормальном режиме работы установки хромирования результаты измерений толщины хромового слоя близки к гауссову распределению. Но при измерениях толщины слоя хрома на кольцах с учетом их положения на оправке оказывается очевидной зависимость измеряемой величины от координаты вдоль оси оправки. При этом, несмотря на существование некоторого рассеивания значений толщины в зависимос-

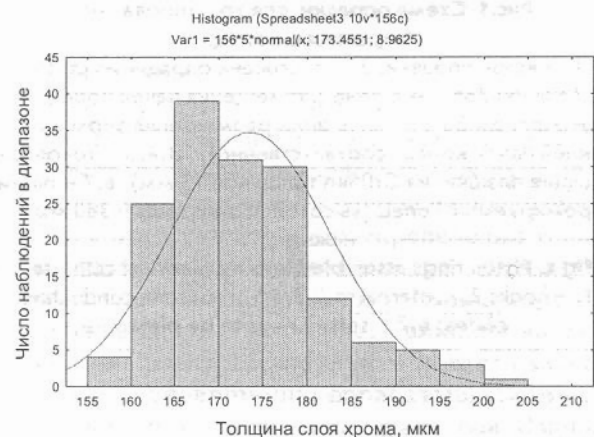


Рис. 2. Экспериментальные данные рассеяния значений толщины хромового слоя на компрессионных кольцах диаметром 76 мм, одновременно хромируемых на типовых оправках в одной из ячеек ванны хромирования (случайный отбор).

Fig. 2. Experimental data on chrome layer thickness for compression rings $\varnothing 76$ mm plated simultaneously on the rack shown in Fig. 1 (statistical data)



Рис. 3. Экспериментальные данные распределения хромового слоя на кольцах, одновременно хромируемых на типовых оправках. Ряды чисел 1 – 8 – значения толщины хромового слоя, соответствующие ячейкам в ванне хромирования. Пачки колец разбивали при отборе колец для измерений на 12 частей.

Fig. 3. Experimental data on the distribution of chrome plate for a single set. Figures for rows 1 to 8 correspond to individual cells in the plating tank. Rings sets were divided into 12 parts of the measurements

ти от выбора ячейки для размещения оправки при хромировании в любой из двух ванн установки хромирования, характер кривой распределения толщины слоя хрома от координаты вдоль оси оправки сохраняется (рис. 3): на кривой распределения имеется два минимума толщины слоя, располагающиеся около половины высоты каждой пачки колец, находящихся одновременно на оправке.



Рис. 4. Экспериментальные данные распределения хромового слоя на кольцах, одновременно хромируемых на типовых оправках: ряды чисел 1 и 2 представляют собой средние значения относительной толщины хромового слоя для каждой позиции при хромировании.

Fig. 4. Experimental data on the distribution of chromium coating on rings plated simultaneously on typical racks. Rows 1 and 2 represent two types of rings (compression rings \varnothing 76 and 82 mm respectively)



Рис. 5. Экспериментальные данные распределения хромового слоя на кольцах, одновременно хромируемых на типовых оправках: ряды чисел 1 и 2 представляют собой средние значения относительной толщины хромового слоя для каждой позиции при хромировании маслосъемных и компрессионных колец диаметром 76 мм, соответственно

Fig. 5. Experimental data on the distribution of chromium coating on rings plated simultaneously on typical racks. Rows 1 and 2 represent two types of rings (oil-collecting (Row 1) and compression rings (Row 2) both 76 mm in diameter)

Такой характер кривых распределения толщины хромового слоя имеет место при измерениях, проведенных на кольцах разного диаметра и на кольцах разной конструкции: компрессионных и маслосъемных. Отмечено, что при измерениях на кольцах разного диаметра, кривые распределения

практически не различаются (рис. 4), но при сопоставлении результатов измерений на кольцах одинакового размера, но разных по толщине, отмечаются более глубокие минимумы на кривых для компрессионных колец (рис. 5).

Условия расчета распределения тока

Для расчета токов, проходящих через элементы оправки, токов, протекающих по пачкам колец, а также токов, стекающих в электролит через поверхности покрываемых колец, использовали эквивалентную электрическую схему (рис. 6), составляли систему уравнений, связывающих электрические параметры элементов оправки и колец с проходящими через них токами, на основе законов Кирхгофа.

Источники тока при расчете процессов хромирования колец разных типов выбирали в соответствии с табл. 1, а параметры резисторов, приведенные на эквивалентной схеме (рис. 6), при расчетах были приняты в соответствии с табл. 2. Значение R_{π} при хромировании получены в результате линеаризации данных известных поляризационных измерений [7].

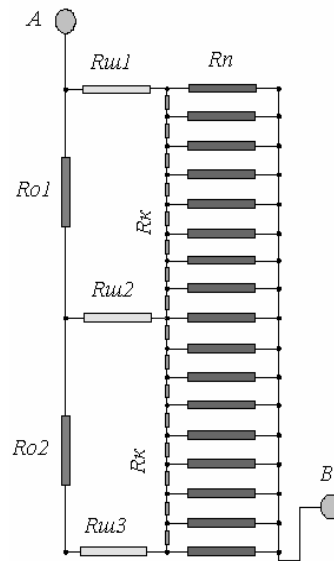


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема оправки для хромирования поршневых колец: А – точка в металлической части оправки (у крюка), В – точка в двойном электрическом слое со стороны электролита, Ro – сопротивление элемента оправки, Rki – сопротивление кольца и контакта его с соседним кольцом, Rnj – поляризационное сопротивление границы электрод-электролит при хромировании.

Fig. 6. Equivalent electric circuit for chromium plating rack with piston rings. A – connection to a busbar; B – a point inside the electric double layer; R_o – resistance of rack parts; R_{ki} – ring-to-ring contact resistance + resistance of the ring itself; R_{nj} – polarization resistance for the metal-solution interface

Таблица 2

Условия расчетов распределения тока при хромировании поршневых колец на производственной установке с использованием типовой стержневой оправки

Table 2

Calculation parameters for the calculations of current distribution on the rings assembled on the typical rack.

Вариант сочетаний значений сопротивлений Resistors combination	Параметры резисторов, включенных в эквивалентную схему (рис.6) Resistors parameters for the equivalent circuit on the Fig.6						
	R_{o1}	R_{o1}	$R_{ш1}$	$R_{ш2}$	$R_{ш3}$	R_k	$R_{п}$
	мкОм	мкОм	мкОм	мкОм	мкОм	мкОм	мОм
1	45	45	100	100	100	100	1
2	45	45	100	10	100	100	1
3	45	45	100	1000	100	100	1
4	45	45	250	100	100	100	1

Эквивалентные электрические схемы пачек колец были вынесены в отдельные блоки, включающие резисторы, моделирующие сопротивления колец и контактов их между ними в пачках, а также поляризационные сопротивления хромируемых участков колец, через которые ток стекает в электролит, то есть сопротивления границ покрываемых колец с электролитом. Блоки соответствовали каждой из двух пачек колец, размещенных на оправке, а по количеству резисторов они были аналогичны в случае, если на оправке обрабатывают однотипные кольца.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показывают, что степень неравномерности распределения тока при хромировании поршневых колец, находящихся одновременно на оправке, практически не зависит от диаметра хромируемых как компрессионных, так и маслоъемных колец, но неравномерность оказывается заметно выше для колец компрессионных по сравнению с маслоъемными кольцами одного диаметра. Естественным объяснением такого соотношения степеней неравномерности распределения металла при хромировании компрессионных и маслоъемных колец может быть влияние более высокого сопротивления пачки компрессионных колец из-за вдвое большего количества контактов между кольцами по сравнению с пачками маслоъемных колец.

Такое предположение подтверждается расчетами процессов хромирования (см. рис. 7), в которых учтены основные факторы, влияющие на распределение тока между кольцами, размещаемыми на оправке. Результаты расчетов показали, что характер изменения тока между кольцами, размещенными в верхней и нижней пачках на оправке, в условиях принятых при расчетах, аналогичен экспериментальным кривым (рис. 3-5), на которых можно видеть, что степень неравномерности распределения тока может достигать 20%. Влияние каждого сопротивления на характер распределения тока между кольцами показывает рис.7. Как видно, при изменении значения сопротивления R_o эквивалентного сопротивлению промежуточной шайбы с верхней и нижней пачками колец, происходит превращение кривой распределения из унимодальной в бимодальную при уменьшении этого сопротивления. Как можно было ожидать, при увеличении сопротивления пачки колец с верхней шайбой (R_o) кривая распределения тока между кольцами верхней и нижней пачек становится симметричной.

В целом степень неравномерности определяется соотношением сопротивлений участков стержня оправки и пачек колец. Значение координаты точки, соответствующей минимуму на кривой распределения тока, зависит от соотношения сопротивлений стержня оправки и пачек колец, а положение точки промежуточного максимума на

бимодальной кривой определяется сопротивлением на участке от оправки до места контакта с пачками колец (на эквивалентной схеме это сопротивление R_0). Это подтверждается результатами расчета распределения тока на кольцах, проведенных при изменении этого сопротивления. Результаты этих расчетов показывают также, что для повышения равномерности распределения тока необходимо увеличить электрическую проводимость этого участка электрической цепи.

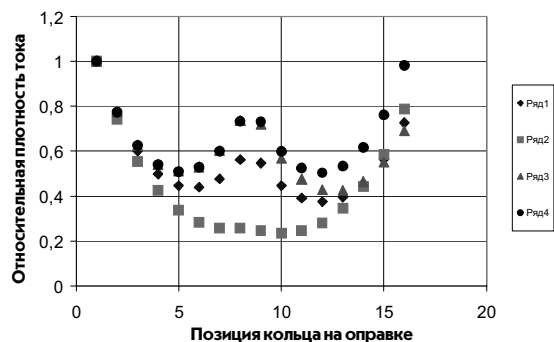


Рис.7. Результаты расчета распределения тока на поршневых кольцах, собранных на оправке, в соответствии с эквивалентной электрической схемой рис.6.

Условия расчета значений токов в рядах 1-4 соответствуют табл. 2.

Fig.7. Results of current distribution calculations on piston rings mounted on the rack obtained for the equivalent circuit in Fig.6. Conditions of the calculations correspond to table 2 for the rows 1 to 4

Кроме того, из полученных данных следует, что снижение неравномерности можно ожидать при уменьшении сопротивления в месте контакта оправки с обеими пачками колец, например, при изготовлении промежуточной шайбы использовать более проводящий материал.

Заключение

Таким образом, анализ результатов измерений, проведенных при хромировании поршневых колец с использованием типовой стержневой оправки на промышленной установке в режиме нормальной эксплуатации, показал «необычный» характер распределения электроосажденного металла на одновременно поляризованных кольцах. Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчета распределения тока с использованием предложенной эквивалентной электрической схемы оправки (катода) показало, что при хромировании чугуновых поршневых колец, собранных в «пачки» на стержневой оправке, основное влияние на распределение электроосажденного металла между отдельными кольцами оказывает распре-

деление тока внутри металлической системы, включающей «пачки» поршневых колец, сами кольца и контакты их между ними, а также элементы технологической оснастки.

Литература

1. Андреев И.Н., Халитова Ф.А. В сб.: Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань.: КХТИ, 1980, - С.60.
2. Андреев И.Н. В сб.: Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань.: КХТИ, 1983, - С.62.
3. Андреев И.Н., Валеев Н.Н., Мищенко М. С. Защита металлов, 1985, т. 21, № 5, - С.809.
4. Гибкие автоматизированные гальванические линии: справочник. Ред. Зубченко В.Л. - М.: Машиностроение, 1989.- С.672 (см. с.181).
5. Андреев И.Н. Технологическая оснастка для гальванических линий (учебное пособие). - Казань.: Изд-во КГТУ, 2006. - С.120.
6. Андреев И.Н., Зотеев К.А., Хасаншин А.И. Гальванотехника и обработка поверхности, 2007, т.15, № 2, - С.16.
7. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. - С.351.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия
The Kazan state technological university, Kazan, Russia

Применение трехкамерных электролизеров для рекуперации хромовой кислоты

Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Казакова К.В., Кругликова Е.С., Романенкова А.А.

Изучен процесс получения чистой хромовой кислоты из отработанных электролитов хромирования, а также из промывной воды в ванне улавливания после операции хромирования. Процесс проводили в трехкамерном электролизере с катионитовой и анионитовой мембранами. Показано, что из средней камеры содержащей исходный раствор, чистая хромовая кислота в процессе электролиза переходит в анодную камеру. Разработанная технология, может быть использована для регенерации хромовой кислоты из отработанных растворов и промывной воды в ваннах улавливания.

The Use of Three-Chamber Electrolytic Cells for the Recuperation of Chromic Acid

Kruglikov S.S., Kolotovkina N.S., Kazakova K.V., Kruglikova E.S., Romanenkova A.A.

Purification of chromium plating solution using ion-exchange membrane separating this solution from the cathode compartment allows to remove cationic impurities (e.g. ferric ions), however, the purification process proceeds with very low rate. A reversed process of the removal of pure chromic acid from the contaminated solution by the electrolytic migration into the anode compartment seems to be quite efficient, provided a three-chamber cell is used instead of a two-chamber one since the former prevents the cathodic reduction of hexavalent chromium. New types of membranes (Table 1) have shown sufficient stability in solution with high concentration of chromic

and sulfuric acids. Periodic addition of fresh portions of spent solution into the intermediate compartment (Fig.1) allows to accumulate pure chromic acid in the anode compartment up to 150 g/l CrO_3 . Since the cathode compartment contained sulfuric acid (20 g/l) the transfer of sulfate ions into the anode chamber across the intermediate compartment has been studied and has been found to be quite insignificant. The process developed is recommended both for the purification of chromium plating and similar process solutions and for the recuperation of pure chromic acid from reclaim tanks in chromium plating lines.

Введение

Один из этапов технологии хромирования стальных деталей заключается в предварительной анодной активации покрываемой поверхности. Как правило, детали активируют перед нанесением покрытия непосредственно в электролите хромирования. При этом сталь растворяется и ионы железа попадают в электролит. Постепенное накопление ионов железа в результате стравливания его с поверхности хромируемых деталей приводит к выходу из строя электролитов хромирования. Удаление ионов железа реагентным методом – добавлением щелочи превращает за-

рязненный железом раствор хромовой кислоты в очищенный от железа раствор хромата натрия. Такой раствор, конечно, может найти применение в гальваническом цехе, например, при приготовлении и корректировке хроматных растворов пассивирования, но его уже нельзя вернуть в ванну хромирования. Очистка с помощью ионообменных смол сопряжена с необходимостью значительного предварительного разбавления электролита с последующим его упариванием. Упаривание сопряжено со значительными дополнительными энергозатратами и требует специального дорогостоящего оборудования.

Удаление ионов железа путем миграции че-

рез катионитовую мембрану из анолита (электролита хромирования) в католит – раствор хромовой кислоты [2] идет с очень малой скоростью, требует значительного расхода электроэнергии и хромовой кислоты, которая на катоде восстанавливается, образуя нерастворимый осадок хромата хрома (III). Ввиду этого был разработан альтернативный метод, основанный на миграции анионов хромовой кислоты из католита – загрязненного раствора – в анолит, где накапливается чистая хромовая кислота [1,3]. Однако содержащаяся в исходном растворе хромовая кислота электрохимически восстанавливалась на катоде и около 50% её терялось. Кроме того, по мере накопления хромовой кислоты в анолите скорость процесса быстро снижалась. Тем не менее, этот процесс нашел применение в промышленности, но уже не для очистки электролитов хромирования, а для снижения выноса ионов шестивалентного хрома из ванн улавливания в ванны проточной промывки и далее в сточные воды [4,5].

С целью устранения отмеченных недостатков электрохимических методов очистки сточных вод от ионов железа в данной работе вместо двухкамерного был использован трехкамерный электролизер с **катионитовой и анионитовой мембранами**, характерной особенностью которых является **повышенная устойчивость к воздействию хромовой кислоты**.

Методика экспериментов

В первой серии экспериментов проводилась проверка способности используемых катионитовых мембран сохранять селективность в стандартном электролите хромирования, а также в растворах, содержащих серную и хромовую кислоты, с суммарной концентрацией до 2 моль/л. Перед началом каждого эксперимента в катодную камеру двухкамерного электролизера (рис.1) заливали раствор серной кислоты с концентрацией 50 г/л, а в анодную – раствор, содержащий серную и хромовую кислоты. Катод и анод – свинцовые. Электролиз вели при силе тока 1А в течение 26-33 час. По окончании электролиза определяли суммарное содержание кислот в католите и анолите.

При идеальной (100%-ной) селективности катионитовой мембраны через нее должны проходить (мигрировать под действием электрического поля) только катионы – в данном случае ионы водорода. С другой стороны, в соответствии с законом Фарадея на аноде должно образоваться, а на катоде израсходоваться точно такое же количество ионов водорода, какое переходит через мембрану. В итоге суммарное содержание кислоты в католите и анолите не должно изменяться в процессе электролиза. Если селективность мембраны ниже 100%, то содержание серной кислоты в католите должно

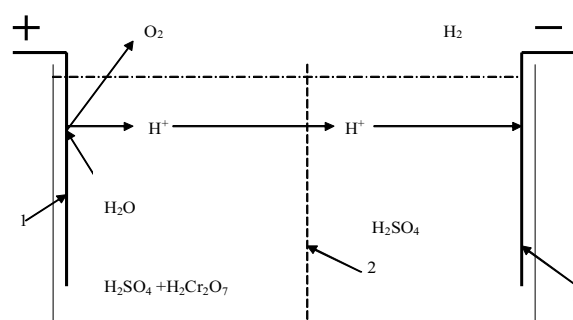


Рис.1. Двухкамерный электролизер.

1.- Анод; 2.- Катионитовая мембрана; 3.- Катод.

Fig.1. Two-chamber cell.

1. Anode; 2.- Cationic membrane; 3.- Cathode

постепенно снижаться в результате переноса ионов сульфата через мембрану из католита в анолит. Соответственно, суммарное содержание смеси кислот в анолите должно возрастать.

Вторую серию экспериментов проводили в трехкамерном электролизере (рис.2) с **катионитовой и анионитовой мембранами нового типа**. Катодитом служил раствор серной кислоты (20 г/л), а в среднюю и анодную камеры заливали растворы хромовой кислоты различной концентрации. Если обе мембраны обладают идеальной селективностью, то в процессе электролиза из средней камеры в анодную должны переходить только анионы хромовой кислоты, а в катодную – только эквивалентное количество ионов водорода. В свою очередь, на аноде в результате образования кислорода должно освободиться количество ионов водорода, эквивалентное поступившим анионам, а на катоде должны разрядиться все перешедшие из средней камеры ионы водорода. Таким образом, окончательным итогом процесса должен быть только перенос хромовой кислоты из средней камеры в анодную.

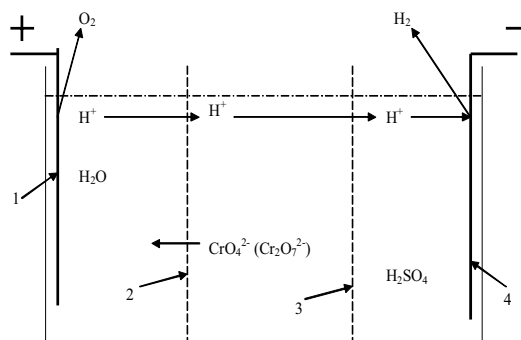


Рис.2. Трехкамерный электролизер.

1.-Анод; 2.-Анионитовая мембрана; 3.-Катионитовая мембрана; 4.- Катод

Fig.2. Three-chamber cell.

1.-Anode; 2.- Anionic membrane; 3.- Cationic membrane; 4.- Cathode

При анализе полученных ниже данных необходимо принимать во внимание трудно учитываемые изменения объема и состава католита и анолита в результате испарения, переноса воды через мембрану (преимущественно из анолита в католит), образования аэрозолей выделяющимися водородом (на катоде) и кислородом (на аноде). В этой связи для количественной оценки переноса ионов через катионитовую мембрану использовали не изменение концентрации, а изменения суммарного содержания обеих кислот в католите и анолите.

Экспериментальная часть

1. Проверка селективности катионитовой мембраны

Данные о содержании серной кислоты в католите и состава ее смесей с хромовой кислотой в анолите до и после проведения электролиза в двухкамерном электролизере приведены в табл.1.

Как видно из приведенных в таблице данных содержание серной кислоты в католите прак-

тически не изменилось, а в анолите суммарное количество серной и хромовой кислот не только не увеличилось, но даже несколько уменьшилось. Последнее может быть связано с образованием аэрозолей выделяющимся на аноде кислородом. На основании полученных результатов (табл.1) можно констатировать следующее:

1) Испытанная катионитовая мембрана проявляет высокую селективность, т.е. избирательную проницаемость для катионов в присутствии ионов сульфата в качестве конкурирующих;

2) Высокая селективность сохраняется при контакте мембраны с весьма агрессивным анолитом - стандартным электролитом хромирования или смесью хромовой и серной кислот с суммарной концентрацией до 2 моль/л.

Таким образом, данную мембрану можно использовать и для удаления катионов металлов из хромовокислых и хромово-сернокислых растворов, т.е. из электролитов хромирования и хроматносульфатных растворов, используемых для пассивирования, осветления и снятия покрытий. Ши-

Таблица 1. Изменение содержания кислоты в католите и анолите (двухкамерный электролизер с новой катионитовой мембраной), сила тока 1А

Table 1. Changes in the overall concentration of acid in the catholyte and anolyte in a two-chamber cell with a cationic membrane; current 1A.

№ опыта Experiment №	Пропущенное кол-во Ач Electric charge passed, Ahr	Католит, H ₂ SO ₄ экв. Catholyte, H ₂ SO ₄ equiv.	Анолит Anolyte			
			H ₂ SO ₄ экв. H ₂ SO ₄ equiv.	CrO ₃ , экв. CrO ₃ , equiv.	H ₂ SO ₄ +CrO ₃ , экв. CrO ₃ , equiv.	
1	до before	0	0,19	0,46	0,046	0,47
	после after	28	0,19	-	-	0,39
2	до before	0	0,18	0,46	0,19	0,65
	после after	26,4	0,20	-	-	0,60
3	до before	0	0,18	0,46	0,34	0,80
	после after	33	0,17	-	-	0,70
4	до before	0	0,19	0,012	3,988	4,00
	после after	28	0,17	-	-	3,80

роко применяемая в промышленности в настоящее время катионитовая мембрана МК-40 была относительно устойчива лишь при относительно невысоких концентрациях хромовой кислоты или ее смесей с серной.

2. Изучение переноса хромовой кислоты через анионитовую мембрану

При проведении электролиза в трехкамерной ячейке анионы хромовой кислоты из средней камеры переходят в анодную. Одновременно эквивалентное количество ионов водорода переходит из средней камеры в катодит, где они разряжаются на катоде. Поскольку единственной анодной реакцией является образование кислорода, то при прохождении через цепь 1 фарадея электричества суммарным итогом процесса должен быть перенос 1 эквивалента хромовой кислоты из средней камеры в анодную. Однако этот вывод может быть справедлив лишь при идеальной, стопроцентной селективности обеих мембран.

Неидеальная селективность катионитовой мембраны будет проявляться в переносе из анолита в среднюю камеру анионов сульфата. Неидеальная селективность анионитовой мембраны будет проявляться в конкуренции со стороны ионов водорода, стремящихся перейти под действием электрического поля из анолита в среднюю камеру. При этом, по мере увеличения концентрации кислоты в анолите в результате конкуренции со стороны ионов водорода, их число переноса должно возрасти. Из-за роста переноса ионов водорода через анионитовую мембрану соответственно должен снизиться и перенос хромовой кислоты из средней камеры в анолит, т.е. снизится и эффективность процесса.

С учетом этих обстоятельств работу анионитовой мембраны, т.е. изменение концентрации хромовой кислоты в анолите и в средней камере в процессе электролиза изучали в условиях постепенно возрастающей концентрации хромовой кислоты в анолите. Начальная концентрация раствора в обеих камерах составляла 4,8 г/л. Через некоторое время электролиза концентрация хромовой кислоты в средней камере падала практически до нуля.

После этого в среднюю камеру добавляли более концентрированный раствор и повторяли такой цикл ещё два раза. Изменения концентрации хромовой кислоты в анодной и средней камерах в ходе длительного электролиза показаны на рис. 3.

В этой серии опытов было доказано, что процесс концентрирования хромовой кислоты в анолите не прекращается даже тогда, когда ее концентрация в анолите превышает 100 г/л, а в средней камере близка к 1 г/л. Этот факт можно рас-

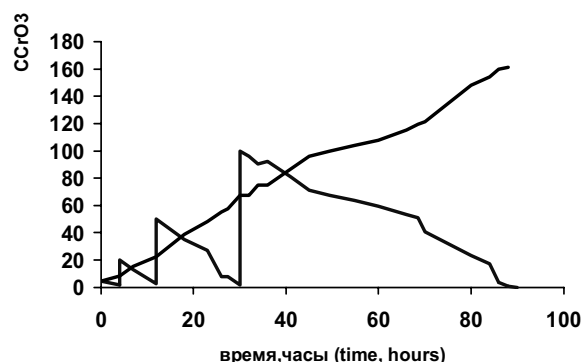


Рис.3. Изменение концентрации хромовой кислоты в анолите (кривая 1) и в средней камере (кривая 2) в процессе электролиза. В процессе электролиза в средней камере 3 раза заменяли образовавшийся раствор с низкой концентрацией более концентрированным.

Fig.3. Concentrations of chromic acid (CrO_3) in the anode (1) and cathode (2) chambers as functions of time. Initial concentration in both chambers 4.8 g/l. Catholyte was replaced three times by a more concentrated solution in the course of electrolysis

сматривать как доказательство принципиальной возможности практически 100%-ной рекуперации хромовой кислоты из отработанных электролитов хромирования. Однако следует иметь в виду, что, если продолжать электролиз при низкой концентрации хромовой кислоты в средней камере и, соответственно, низкой электропроводности раствора, то либо значительно возрастёт удельный расход электроэнергии, либо придется в несколько раз уменьшить силу тока, а следовательно, и производительность установки.

На основании данных, приведенных на рис.1, можно предложить два процесса, основанных на переносе хромат-ионов через анионитовую мембрану:

1) Очистка электролита хромирования и других хроматных растворов от примесей катионов металлов;

2) Извлечение хромовой кислоты и ее смесей с другими кислотами из ванны улавливания после операции хромирования и других видов обработки в хроматсодержащих растворах с целью создания замкнутых технологических циклов.

Первый процесс целесообразно проводить при концентрации хромовой кислоты в средней камере и в анолите в пределах, обеспечивающих высокую скорость в сочетании с приемлемым напряжением (не выше 12-20 В). Нижняя граница этой концентрации около 10-20 г/л при плотности тока на мембране 0,5-1 А/дм².

При необходимости практически полной ре-

куперации хромовой кислоты, т.е. снижения ее концентрации в средней камере до 0,5-1 г/л вторую стадию рекуперации целесообразно проводить при пропорциональном снижении плотности тока на мембране. Конкретное значение плотности тока будет зависеть от величины максимального напряжения используемого источника постоянного тока.

В условиях гальванического цеха процессы мембранного электролиза в трехкамерной ячейке осуществляются следующим образом: в ванну с регенерируемым электролитом хромирования, содержащим примеси ионов железа и других металлов, помещают два погружных модуля. Один из них – анодный с внутренним свинцовым анодом и анионитовой мембраной. Второй – катодный с внутренним катодом (нержавеющая сталь) и катионитовой мембраной. По мере накопления чистой хромовой кислоты часть раствора из анодного модуля отбирают в емкость-накопитель или доливают непосредственно в ванну хромирования. Модуль после этого доливают водой. Этот процесс продолжают до тех пор, пока концентрация хромовой кислоты в большой ванне не понизится до требуемой величины.

По такой же схеме проводят извлечение чистой хромовой кислоты из промывной воды в ванне улавливания.

3. Изучение переноса ионов сульфата из католита

Чтобы полностью исключить возможность вторичного загрязнения хромовой кислоты, накапливающейся в анодной камере, другими кислотами, растворы в средней и катодной камерах должны были бы содержать в качестве анионов только хромат (бихромат). Однако в катодной камере хромат быстро восстанавливается с образованием нерастворимых, а следовательно, неэлектропроводных продуктов, например гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или основного хромата CrCrO_4OH . Поскольку электролит хромирования и другие хроматные растворы обычно содержат определенное количество ионов сульфата, в качестве католита был выбран раствор серной кислоты. Для изучения переноса ионов сульфата из католита в среднюю камеру, и из нее – в анолит, была определена их концентрация в растворе в средней и в анодной камерах. Концентрация CrO_3 в средней камере до и после прохождения через ячейку 32,8 Ач составляла 53 г/л и 36 г/л, соответственно. Концентрация CrO_3 в анолите после электролиза составляла около 67 г/л, концентрация серной кислоты в анодной камере была равна 0,42 г/л, т.е. составляла менее 1 % от содержания хромовой кислоты при норме для электролита хромирования 1-1,5 %. Такой результат

показывает: перенос ионов сульфата оказался настолько незначительным, что удаление их излишков при проведении процесса в промышленных условиях, возможно, вообще не потребуется.

Выводы

1. Метод мембранного электролиза с использованием **анионитовых и катионитовых мембран нового типа** позволяет решить комплекс задач по регенерации различных технологических растворов на основе хроматов и хромовой кислоты, в частности, по удалению из них катионов металлов, а также по рекуперации хромовой кислоты из концентрированных хромат-содержащих отходов.

2. Применительно к ваннам улавливания, содержащим соединения шестивалентного хрома, использование двух погружных модулей – катодного с катионитовой мембраной и анодного с анионитовой мембраной может обеспечить практически 100%-ную рекуперацию и возвращение в технологический процесс анионов всех заносимых с обрабатываемыми деталями кислот и одновременно очистку промывной воды от катионов металлов и соединений шестивалентного хрома.

3. Мембраны нового типа дают возможность накапливать очищенную хромовую кислоту до концентрации 150 г/л.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Список литературы

- 1 Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Тихонова Ю.Б. Гальванотехника и обработка поверхности.-2002.-10, №1.-С. 35.
- 2 Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Гальванотехника и обработка поверхности.-2002.-10, №3.- С.57
- 3 Kruglikov S.S., Turaev D.Yu. Proc. AESF SUR/FIN.-2004.-P. 535
- 4 Кругликов С.С., Кочергина Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.А. Гальванотехника и обработка поверхности.-2005.-13, №3.-С.33
- 5 Kruglikov S.S., Kurushina N.V., Kleshkova I.V. Proc. AESF SUR/FIN.- 2007.-P.741

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

Применение вакуумных выпаривателей для очистки сточных вод гальванического производства*

Тулепбаев В.Б., Дьяченко И.Ю.

Обсуждаются области применения вакуумных выпаривателей при очистке сточных вод гальванических производств. Приведены результаты выпаривания промывных вод после различных гальванических процессов. Приведена бессточная локальная система очистки сточных вод и фотография цеха очистки стоков на базе выпарной установки Ecoprima 5000-CR/WC. Рассмотрены вопросы энергопотребления, себестоимости очистки стоков и особенности современных выпарных систем.

The Use of Vacuum Evaporators for the Purification Waste Water in Plating Industry

Tulepbaev V.B., Dyachenko I.Yu.

The use of vacuum in plating industry is discussed. Results for a number of plating processes is given. Zero-discharge local unit is given as an example illustrated by a photo of Ecoprima 5000-CR/WC. Energy consumption operating costs and some features of modern evaporating systems are discussed.

Современные гальванические производства предъявляют новые требования к системам очистки их стоков. Во-первых, усилились требования к чистоте сбрасываемых вод. Во-вторых, возросшая стоимость утилизации отходов, электроэнергии и производственных площадей выдвигает законное требование к повышению их экономической эффективности. Поэтому, наряду с традиционными методами, последние десятилетия за рубежом широкое распространение получили системы локальной очистки стоков и восстановления электролитов на основе вакуумного выпаривания.

Для оптимального выбора систем очистки стоков гальванического производства разработчикам важно знать преимущества использования вакуумных выпаривателей и уметь оценить экономическую эффективность их применения.

На рисунке представлена стандартная схема подключения вакуумного выпаривателя.

Для большинства растворов, участвующих в гальванических процессах, получаемый при выпаривании стоков дистиллят не только удовлетворяет ПДК, но и чище водопроводной воды, что позволяет использовать его повторно в ваннах про-

мывки и при приготовлении электролитов. Таким образом, использование вакуумных выпаривателей позволяет получать системы с замкнутым водооборотом, когда до 95% воды возвращается в технологический процесс. Следовательно, значительно снижается плата за водопотребление и водоподготовку. Важно отметить, что при этом для очистки воды не требуется дополнительных реагентов ни для водоподготовки, ни для очистки.

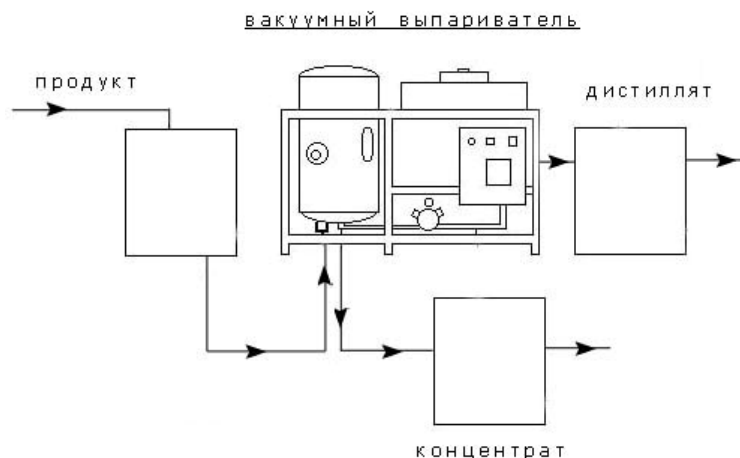
Эффективность очистки промывных вод после различных технологических процессов, используемых в гальванотехнике, представлена в нижеприведенных Таблицах.

За основу характеристики чистоты получаемого дистиллята можно взять удельную электрическую проводимость. Видно, что для различных исходных растворов электропроводность получаемого дистиллята может уменьшаться на несколько порядков и становиться соизмеримой с электропроводностью дистиллированной воды (удельная электрическая проводимость дистиллированной воды при 20 °С (не более 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Кроме того, получаемый в процессе выпарки обезвоженный концентрат в 10-50 раз меньше исходного объема стоков, что требует пропорционально меньших затрат на утилизацию.

В качестве примера можно привести работу выпарной установки в г. Калуга на очистке стоков линии цинкования проволочных лотков для электропроводок с годовой программой 100 тыс.м² в год.

* по материалам доклада, сделанного на семинаре «Современные решения экологических проблем гальванических производств и производств печатных плат». РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, 26-27 ноября 2007 г.



Результаты выпаривания промывных вод после различных гальванических процессов

Обезжиривание	Темп. °С	pH	Проводимость*	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод	19	10,5	15mS/cm	1015	мутный желтый	химический	жидкость
Параметры дистиллята ХПК дистиллята 81,6 мг/л O ₂	18	5,5	5,7µS/cm	999	чистый	нет	жидкость
Параметры концентрата	20				коричневый	...	густая жидкость

Сточные воды пенятся → пеногаситель

Активация	Темп. °С	pH	Проводимость	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод	19	9	6mS/cm	1007	мутный светло-желтый	химический	жидкость
Параметры дистиллята ХПК дистиллята 39,5 мг/л O ₂	18	8	35µS/cm	999	чистый		жидкость
Параметры концентрата	20				песочно-коричневый	...	жирная вялотекущая типа меда

Сточные воды пенятся → пеногаситель

Пассивирование	Темп. °С	pH	Проводимость	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод	19	6	625µS/cm	1000	желтоватый	химический	жидкость
Параметры дистиллята ХПК дистиллята 7,15 мг/л O ₂	18	5,5	8,5µS/cm	999	чистый		жидкость
Параметры концентрата					коричневый	...	вялотекущая паста

Сточные воды слабо пенящиеся → силиконовый пеногаситель

Гальванотехника и обработка поверхности

Цинкование	Темп. °С	pH	Проводимость	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод	19	5	2,5mS/cm	1002	чистый светло-желтый	химический	жидкость
Параметры дистиллята ХПК дистиллята 44,5 мг/л O ₂	18	6	18,4μS/cm	999	чистый		жидкость
Параметры концентрата	20			1045	песочно-коричневый	...	жидкость
Сточные воды слабо пенящиеся							

Декоративное хромирование	Темп. °С	pH	Проводимость	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод (фториды 0,14 мг/л)	27	7	65μS/cm	998	слегка желтоватый	нет	жидкость
Параметры дистиллята	28	5,5	17,μS/cm	997,5	чистый	нет	жидкость
Параметры концентрата	28	8,5	2,98 mS/cm	1001	желтоватый	нет	жидкость
Сточные воды не пенящиеся							

Твердое хромирование	Темп. °С	pH	Проводимость	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод (фториды 1,48 мг/л)	29	1	2,78 mS/cm	998	желтоватый	нет	жидкость
Параметры дистиллята	26	6	48 μS/cm	998	чистый	нет	жидкость
Параметры концентрата	25	1	50mS/cm	1016	коричневый	нет	жидкость
Сточные воды слабо пенящиеся							

Сточные воды гальванического производства (кислотные)	Темп. °С	pH	Проводимость	Плотность г/л	Цвет	Запах	Консистенция
Параметры сточных вод	20	1,5	45mS/cm	1012	светло-голубой	химический	жидкость
Параметры дистиллята ХПК дистиллята 74 мг/л O ₂	20	5	39μS/cm	999	чистый	...	жидкость
Параметры концентрата	20	1.390	темно-синий	кислотный	густая жидкость
Сточные воды не пенящиеся							

На ней все стоки линии поступают на установку производительностью 5 тонн дистиллята в сутки. Получаемый дистиллят возвращается для приготовления технологических растворов и в ванны промывки, а получаемый концентрат стоков в количестве 250 литров на 25 кубометров полученного дистиллята сдаётся на утилизацию. Таким образом, утилизируемое количество стоков сокращается в 100 раз, соответственно уменьшаются и затраты на очистку стоков.



Цех очистки стоков на базе вакуумной выпарной установки **Escorima 5000 - CR/WS**. Слева танк для накопления обрабатываемых стоков, справа танк для дистиллята, г. Калуга.

Важно отметить, что при использовании выпаривателей можно достигнуть не только очистки промывных вод, но и осуществить практически полный возврат в рабочие ванны электролитов, унесенных в ванны промывки. Таким образом мож-

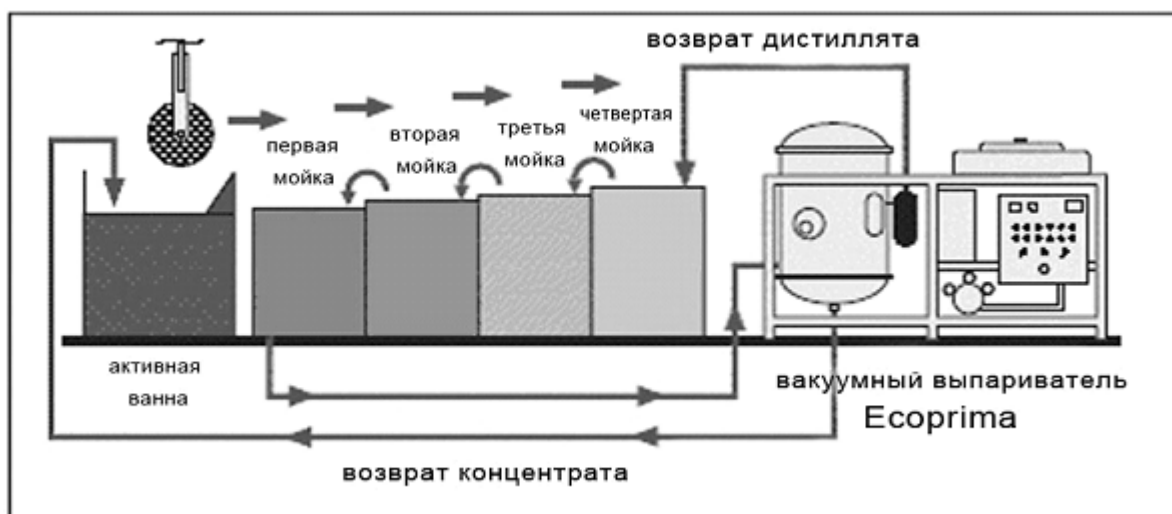
но создавать локальные бессточные системы.

Помимо того, что исключаются затраты на дополнительную очистку или утилизацию стоков, еще имеется значительная дополнительная экономия за счет полного возврата в технологические ванны ранее потерявшихся электролитов. Особенно велика экономия, когда используются дорогостоящие электролиты.

В качестве примера рассмотрим участок никелирования деталей с годовой программой 100000 м² в год. В процессе никелирования унос электролита из технологической ванны будет составлять более 0,2 л на м² площади поверхности покрытия, т.е. в год это будет составлять не менее 20.000 литров электролита. Учитывая, что стоимость 1 литра электролита никелирования составляет около 100 руб, получается, что стоимость унесенного электролита составит не менее 20000*100= 2 млн. руб. Если поставить вакуумный выпариватель и с его помощью возвращать в нужной концентрации унесенный в промывные ванны электролит, то его стоимость окупится за год – два за счет вернувшихся в технологическую ванну электролитов. При этом полностью решаются вопросы с никелевыми стоками и исчезают затраты на их утилизацию, а получаемая дистиллированная вода опять работает, обеспечивая качественную промывку деталей в ваннах и приготовление рабочих растворов.

Приведем пример использования вакуумных выпаривателей в крупной европейской компании **Miba**, выпускающей детали для автомобильных двигателей (вкладыши, клапана, шестеренки и т.д.). Эта компания имеет много производственных подразделений по обработке поверхностей, где используются вакуумные выпариватели для очистки сточных вод и восстановления растворов.

Бессточная локальная система в гальваническом производстве



Ниже дан перевод технических рекомендаций компании по внедрению новой техники, передаваемой на другие заводы этой компании (на примере участка восстановления серной кислоты).

*Bearing Group
Miba Gleitlager GmbH*

Сокращение сульфатов – Восстановление серной кислоты

Из-за увеличения производства в области гальванопокрытий и повышения использования серной кислоты компании MIBA необходимо внедрять технологии, возвращающие кислоту в производство и сокращающие количество шламов.

Серная кислота, которая необходима для предобработки AlSn6 и AlZn4,5, может быть восстановлена с помощью энергосберегающих вакуумных испарителей Schell ECOPRIMA®.

С ноября 2004 года серная кислота восстанавливалась с помощью помощью выпаривателя Schell ECOPRIMA® 500 K, работающего приблизительно на 30 % своей производительности



Результаты и будущие перспективы

С выпаривателями Schell ECOPRIMA® компания MIBA в состоянии:

- **Сократить затраты**
на утилизацию сточных вод гальванопокрытия
---> приблизительно 22.000,-- € / год
- **Сократить затраты**
на закупку чистой воды за счет повторного использования дистиллята
---> приблизительно на 5000,-- € / год
- **Сократить затраты**
на закупку кислоты, около 32 тонн в год, могут быть экономлены при использовании восстановленной кислоты
---> приблизительно 9.000,-- € / год

Даже при восстановлении сравнительно недорогой серной кислоты с помощью вакуумной выпарной установки, которая стоила приблизительно 55 тыс Евро, получился значительный экономический эффект который складывался из уменьшения затрат на утилизацию сточных вод с сульфатами около 22 тыс. Евро, на закупку чистой воды 5 тыс. Евро и возврата в производство 32 тонн восстановленной кислоты – около 9 тыс. Евро.

Таким образом, за два года работы вакуумная выпарная установка себя окупает.

Вопросы энергопотребления

Использование технологии теплового насоса и вакуумного выпаривания позволило создать

экономичные, малогабаритные выпарные установки, которые требуют для получения одного кубического метра дистиллята небольшое удельное потребление электроэнергии от 70 до 110 Квт*час.

Кроме того, по желанию заказчика, если ему экономически выгодно, могут использоваться другие источники энергии, имеющиеся на производстве – пар или холодная и горячая вода. При этом может использоваться уже отработанный пар при температуре всего 105°C и давлением 1,1 bar, либо горячая вода при температуре 80-95°C и холодная вода при температуре до 20°C. Горячая и холодная вода после прохождения через выпарную установку будут иметь температуру 30-37°C и никаких дополнительных загрязнений.

Вес потребляемого пара в т/час должен равняться требуемому количеству дистиллята в т/час. При использовании горячей воды ее объем должен обеспечить такое же выделение тепла из расчета перепада температуры от исходного значения на входе установки до 35°C на выходе. А количество охлаждающей воды также должно обеспечивать теплоотвод полученной энергии при нагреве воды от исходной до 35°C.

Себестоимость очистки стоков

Амортизационная стоимость кубометра дистиллята определяется как стоимость установки, поделенной на объем полученного за этот период дистиллята. Тогда себестоимость дистиллята будет равняться амортизационной стоимости кубометра дистиллята плюс стоимость потребляемой энергии (без учета прочих затрат производства). При сроке амортизации 10 лет и с учетом вышеприведенного удельного потребления электроэнергии (при стоимости одного Квт*час равной 1,5 рубля) стоимость одного выпаренного кубометра дистиллята в зависимости от производительности и серии установки составляет от 200 до 400 рублей, что вполне сравнимо со стоимостью реагентных методов очистки гальванических стоков и на порядок меньше, если пользоваться услугами сторонних организаций для их утилизации, которая составляет несколько тысяч рублей за кубометр утилизируемых стоков.

Кроме того, важно отметить, что современные выпарные системы легко встраиваются в гальваническое производство на любой стадии, потому что не требуют дополнительного оборудования и больших площадей.

Современные вакуумные выпарные установки отличаются:

- полностью автоматическая работа;
- высокая экономичность за счет использования теплового насоса для нагревания и конденсации жидкости;
- по желанию Заказчика есть возможность использования пара, горячей и холодной воды для работы установки;
- все детали, находящиеся в контакте с выпариваемыми жидкостями, выполнены из нержавеющей стали или имеют специальное покрытие для агрессивных растворов;
- возможность выпаривания концентрата до густой консистенции вплоть до сухой;
- компоновка установок по требованиям Заказчика;
- встроенная система пеноподавления;
- система рециркуляции концентрата;
- возможность отбора проб концентрата в

процессе работы;

- подсвечиваемое стеклянное окно в камере кипения с устройством для очистки стекла;
- регулирование по уровням жидкостей во входном и выходных накопительных танках;
- система управления на базе микропроцессора Siemens с панелью управления OP 7 или OP77;
- программное обеспечение позволяет настраивать загрузку продукта, рециркуляцию и длительности процессов выпаривания.

Подробно с модельным рядом установок **Esoprima** можно ознакомиться на сайте

. осуществляет проектирование и поставку «под ключ» локальных очистных систем и оборудования на базе вакуумных выпаривателей. Имеющиеся пилотные установки позволяют произвести предварительные испытания проектируемых систем очистки стоков и концентрации растворов. Компания готова дать консультации по любым возникающим вопросам по этой теме.

**Шелл Евразия ООО, Москва, Россия
Schell Eurasia Company, Moscow, Russia**

Ответы на вопросы читателей Answers to Readers Questions

Вопрос: Опишите, пожалуйста, положительные и отрицательные стороны электро- и гальванокоагуляционных методов очистки сточных вод.

Ответ:

Сравнение технологических особенностей электро- и гальванокоагуляционных методов очистки стоков.

Электро- и гальванокоагуляционные методы используются в основном для очистки хромсодержащих стоков от ионов шестивалентного хрома. В обоих методах растворяют железо и образовавшиеся ионы двухвалентного железа восстанавливают шестивалентный хром (Cr^{6+}) до трёхвалентного (Cr^{3+}) с последующим образованием гидроксида хрома.

Различие этих методов заключается в способе растворения железа. В электрокоагуляционном методе железо растворяется электрохимически при наложении на стальные пластины анодного потенциала от внешнего источника тока. В гальванокоагуляционном методе железо растворяется гальванохимически за счёт разности потенциалов, возникающей при контактировании железа с коксом или медью. Таким образом, оба рассматриваемых метода отличаются друг от друга движущей силой процесса растворения металлического железа, что и определяет технологические различия применения электро- и гальванокоагуляционных аппаратов.

Рассмотрим некоторые технологические различия применения этих методов.

Первое отличие.

При электрокоагуляции можно, изменяя силу тока, регулировать количество растворяемого железа, что позволяет более оптимально безвредить стоки с разной концентрацией шестивалентного хрома (Cr^{6+}). При гальванокоагуляции такой возможности нет, т.к. количество растворённого железа здесь зависит главным образом от рН и состава обрабатываемого стока, что регулировать в производстве практически невозможно.

Следовательно, электрокоагуляцию можно более эффективно использовать как при обработке стоков непостоянного состава, так и при обработке более концентрированных стоков.

Второе отличие.

При электрокоагуляции всё образующееся

двухвалентное железо идёт на восстановление шестивалентного хрома. При гальванокоагуляции часть двухвалентного железа окисляется кислородом воздуха за счёт постоянного перемещения металлической загрузки из обрабатываемого стока на воздух и обратно при вращении барабана.

Следовательно, при электрокоагуляции более рационально используется железо.

Третье отличие заключается в большей чувствительности гальванокоагуляционного метода к присутствию в обрабатываемых стоках анионов, пассивирующих поверхность железа. Следовательно, электрокоагуляция является более стабильным процессом.

Четвёртое отличие.

В электрокоагуляционном методе более подробно математически проработаны различные закономерности, например, существуют удельные теоретические расходы железа и электричества в зависимости от рН стоков и концентрации ионов цинка, никеля, меди и кадмия и других. Следовательно, электрокоагуляция является более управляемым процессом.

Пятое отличие заключается в трудностях обслуживания аппаратов:

- трудность в обслуживании электрокоагуляторов определяется главным образом засорением межэлектродного пространства, которое необходимо постоянно прочищать скребками;

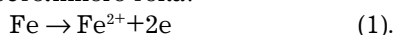
- трудность в обслуживании гальванокоагуляторов определяется необходимостью поддержания соотношения стальной и медной стружки или стальной стружки и кокса, неудобством засыпки загрузки, необходимостью тщательной фильтрации от мелкодисперсной фазы, состоящей из оксидов железа и частиц кокса.

Виноградов С.С.

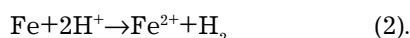
***** Дополнение к ответу Виноградова С.С.**

Сравнивая технологические особенности электро- и гальванокоагуляции, Виноградов С.С. привел те отличия этих методов, которые можно рассматривать как преимущества электрокоагуляции по сравнению с гальванокоагуляцией, но не упомянул важнейшие недостатки обоих методов. Эти недостатки, по нашему мнению, настолько се-

ръемны, что ставят под сомнение целесообразность использования на практике обсуждаемых методов. И в гальвано-, и в электрокоагуляции исходными расходуемыми материалами являются *металлическое железо и кислота (соляная или серная)*. В электрокоагуляторе стальной анод растворяется при пропускании постоянного тока:

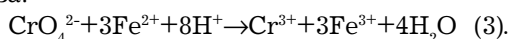


При этом, если используется раствор серной кислоты, то приемлемая скорость растворения стального анода может быть достигнута лишь при наличии в этом растворе достаточного количества хлоридов, которые необходимы для активации стальных анодов. В гальванокоагуляторе растворение железа происходит в результате коррозионного процесса:

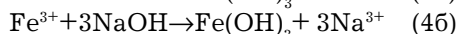
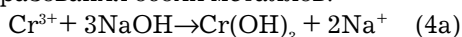


В электрокоагулятор регулярно (по мере растворения) загружают специально изготовленные для этой цели электроды – стальные пластины, а в гальванокоагулятор – отходы стальной стружки. Таким образом, как справедливо указывается в ответе Виноградова С.С., оба метода отличаются лишь по способу получения раствора, содержащего ионы двухвалентного железа.

Что же касается процесса обезвреживания стоков, содержащих соединения шестивалентного хрома, то в основе обоих методов лежит химическая реакция между ионами хромата и двухвалентного железа:



На восстановление одного хромат-иона расходуется три иона двухвалентного железа и восемь молекул соляной (или четыре серной) кислоты. Чтобы реакция (3) шла с достаточной скоростью, расходующиеся реагенты – двухвалентное железо и кислота – должны находиться в обезвреживаемом стоке в значительном избытке. В реальности это приводит к тому, что норму расхода и кислоты и двухвалентного железа надо увеличить еще в 1,5–2 раза. Это означает, что на 1 кг хрома будет расходоваться около 5 кг двухвалентного железа. По окончании процесса восстановления (реакция 1) следует третья стадия – осаждение железа и хрома в виде гидроксидов. Для этого в раствор добавляют щёлочь, чтобы повысить pH полученного раствора до pH гидроксидообразования обоих металлов:



Как видно из этих реакций, для получения гидроксидов требуется большое количество щелочи. Дополнительный расход щелочи потребуются на взаимодействие с вышеупомянутыми избыточными количествами кислоты (её нейтрализацию) и ионов двухвалентного железа (последние должны быть также переведены в гидроксиды).

Таким образом, на обезвреживание 1 кг шестивалентного хрома придется израсходовать около 5 кг железа, несколько килограммов кислоты и щелочи, а в окончательном итоге образуется более 10 кг твердых отходов – гальваношлама. При этом «очищенная» вода будет содержать такое количество солей, которые сделают невозможным ее повторное использование на операциях промывки.

Заключение. *Оба метода требуют большого количества кислоты и щелочи (которое легко считать, зная количество хрома в стоке или в отработанном электролите хромирования). Оба метода создают огромное количество практически не утилизируемых твердых отходов – смесей гидроксидов железа и хрома: в пересчете на сухой вес – около 10 кг на 1 кг хрома (IV), содержащегося в исходном стоке.*

Кругликов С.С.

Question: Describe please advantages and disadvantages of electro- and galvanocoagulation as methods of waste treatment.

Answer: Both methods are used mainly in cases, when liquid waste contains hexavalent chromium. The process is based on a chemical reaction between ferrous and chromate ions which results in the formation of trivalent chromium and ferric ions. The difference between the electro- and galvanocoagulation consists in the mechanism of the formation of the principle reactant-ferrous ions: in the electrocoagulation is the anodic dissolution of iron and in the galvanocoagulation it is a corrosion process.

Now both methods should be considered as unsatisfactory consume enormous amount of metal iron and produce about 10 kg of dry sludge for only 1 kg of hexavalent chromium. Moreover, purified water has high content of salts and cannot be used again for rinsing.

Рефераты

Abstracts

Referate

Электроосаждение металлов и сплавов

Требования и возможности для контактов в будущей электронике. *Anforderungen und Loesungsmoeglichkeiten fuer Kontakte in der zukuenftigen Elektronik.* // *Galvanotechnik.* 2007. –98, №8. –1855.

Описаны тенденции в развитии электроники в направлении миниатюризации и надежности. Описаны свойства и области применения (особенно, в контактах) новых систем покрытий Ni/Au, Ni/Pd/Ni/Au и “NiPhoslon”, которое базируется на гальваническом Ni-(9-13)%P покрытия с наружным слоем из золота. Последнее покрытие обладает очень высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью, низким контактным сопротивлением хорошей термостойкостью, пластичностью и паяемостью.

Влияние модулированных форм тока на электроосаждение наноконкомпозитов. *Der Einfluss modulierter Stroeme auf die elektrochemische Abscheidung von Nanokompositen.* // *Galvanotechnik.* 2007. –98, №9. –2103.

Изучалось влияние форм тока (постоянный, пульсирующий и пульсирующий реверсивный) на концентрацию наночастиц Al_2O_3 (13 нм) в Cu- или Ni-покрытиях, осаждаемых, соответственно, из кислого сульфатного и сульфатного электролитов, а также на структуру и микротвердость покрытий. Показано, что при осаждении пульсирующим током (частота 1,7–8 Гц при плотности тока в импульсе 10 А/дм²) увеличивается количество Al_2O_3 , как в Cu-покрытии (вплоть до 5,6 вес.%), так и в Ni-покрытии. С уменьшением времени импульса и увеличением времени паузы количество Al_2O_3 в покрытии увеличивается вплоть до 20% времени импульса относительно времени паузы.

Комплексные соединения в гальванотехнике. *Komplexverbindungen in der Galvanotechnik.* // *Galvanotechnik.* 2007. –98, №8. –1840.

Обзор, в котором приведены составы электролитов и режимы электролиза для осаждения Ag из цианидных и тиосульфатных электролитов, Au из цианидных и тетрахлоридных электролитов, а также металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) из электролитов на основе хлоридов, нитратов, аммония и фосфатов. Отмечено, что все же, в основном, при осаждении благородных металлов используются цианидные электролиты.

Расположение электродов и способ электрохимического нанесения покрытий. *Elektrodenanordnung*

und Verfahren zum elektrochemischen Beschichten einer Werkstueckoberflaeche. Патент DE 10 2005 033 857 A1, 2007.01.18, Германия.

Для получения гальванических покрытий, содержащих микро- и наночастицы, предложено анод изготавливать в виде сопла, из которого во время электролиза «вылетают» под определенным давлением нужные микро- или наночастицы и их струя, проходя через электролит, расширяется и падает на поверхность катода. При этом микро- и наночастицы включаются в покрытие. Изменяя давление можно получать сложные покрытия с разным содержанием частиц в слоях.

Способ устройства для поддержания концентрации ионов осаждаемых металлов в электролите. *Verfahren und Vorrichtung zur Einstellung der Ionenkonzentration in Elektrolyten.* Патент EP 1 726 683 A1, Швейцария.

Для поддержания в электролите постоянной концентрации ионов осаждаемых металлов (например, Ni^{2+} в процессе химического никелирования) предложено использовать Доннан-диализ, когда электролит и поставляющая ионы жидкость находятся в противотоке в ячейке, разделенной катионообменной мембраной или пористой мембраной. При этом в электролит попадают ионы Cu, Ni, Co, Ag, Au, Pt, а в жидкость, поставляющую необходимые ионы, поступают ионы H_2 , Li, Na, K, Mg, Sr, Ba или аммония. Такой способ позволяет поддерживать концентрацию необходимых ионов в электролите, меняя в нем концентрацию анионов.

Нерастворимые аноды. *Unloesliche Anode.* Патент EP 1 712 660 A1, Германия.

Для щелочных электролитов цинкования (а также щелочных электролитов для осаждения Au, Ag, Sn, бронзы) предложено использовать монолитный электрод из стали, легированной стали или Ni, закрытого с одной стороны экранирующим покрытием из пластмассы (преимущественно, полипропилена), стекла или из металла (титана) в виде сетки. На таком аноде резко понижается разрушение добавок за счет окисления и к тому же такой анод значительно дешевле стандартных анодов с дорогостоящими активизирующими покрытиями (Pt, Ir и смесью их оксидов).

Старт №1 производства высококачественной продукции на растущем рынке номер один. *Start mit High-Quality-Produktion im Wachstumsmarkt Nummer Eins.* // *Galvanotechnik.*

2007. –98, №8. –1892.

С помощью фирмы “ТМО Oberflaechentechnik GmbH” в Шанхае создан гальванический цех, отвечающий всем требованиям по экологии и производительности, принятым в Германии. В цехе площадью 18000 м² расположено 25 гальванических установок по нанесению покрытий из Cu, Ni, Au, Sn, Sn-Pb на движущуюся ленту, а также в 2008 г. вступит в строй подвесочная линия и линия по нанесению селективных гальванических покрытий.

Гальванотехника в Китае. Galvanotechnik in China. // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2178.

Приведены технические характеристики цеха гальванического цинкования различных цепей, осуществляемой китайской фирмой “Bohu Chain Co. Ltd” в городе Pujiang. Описана технологическая схема установки цинкования, которая состоит из следующих этапов: заполнение барабана, промывка, цинкование в слабокислом электролите, промывка, осветление в разбавленной азотной кислоте, промывка, пассивирование, промывка холодной водой, горячая промывка, сушка в центрифуге. Качество покрытий соответствует ISO 9000. Оценка проводилась компанией SES (Senior Expert Service) с целью выяснения конкурентных возможностей китайской промышленности.

Водородная хрупкость при цианидном цинковании. Wasserstoffversproedung beim cyanidischen Verzinken. // Galvanotechnik. 2007. –98, №8. –1933.

Чтобы снизить водородную хрупкость высокопрочных сталей при цинковании предлагается использовать 2 варианта. В 1-ом варианте изделие покрывается цинком на толщину до 2 микрон в цианидном электролите без добавок, затем следует термообработка при температуре 100-200°C в течение часа с целью удаления водорода из основы через проницаемое тонкое покрытие из цинка и затем следует «докрывание» цинком до нужной толщины из того же или кислого электролита. Во 2-ом варианте (способ “Tretium”) сначала изделие травится в кислом растворе с ингибитором, затем следует анодное обезжиривание при 90°C с целью удаления проникшего водорода из стали, потом осаждается «ударный» никель в качестве барьера и только после этого следует цинкование.

Требования автомобильной промышленности к декоративным покрытиям. Ansprueche der Automobilindustrie an decorative Oberflaechen // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2113.

Приведены нормативы по толщине осаждаемых покрытий из меди, никеля и хрома и данные по коррозионной стойкости Cu/Ni/Cr-покрытий (CASS-тест) для следующих автомобильных фирм: BMW, Mercedes, Chrysler, VW, Ford, Opel, GM, Toyota и по коррозионной стойкости хромовых покрытий в присут-

ствии в коррозионной среде NaCl, NaF, CaCl₂ или AlCl₃. Показано, что реклама этого декоративного покрытия не соответствует действительности, особенно, если автомобиль стоит в порту или на асфальте насыпана антигололедная соль (данные по Москве). Описаны достижения различных фирм в области декоративности. Если во внутреннем салоне используются покрытия из хрома и благородных металлов, то внешнее - темное покрытие состоит из толстого слоя карбонитрида Zr, нанесенного методом PVD (Фольксваген).

Влияние типа соединения трехвалентного хрома на электролитическое осаждение покрытий сплавом цинк-хром. Einfluss der Chrom (III) Verbindung auf die elektrolytische Abscheidung von Zink/Chrom-Legierungsschichten // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2119.

С помощью циклической вольтамперометрии и рентгеновского микроанализа изучалось влияние типа соединения Cr(III) (Cr₂(SO₄)₃*18H₂O, KCr(SO₄)₂*12H₂O, Cr₄(SO₄)₅(OH)₂ и CrCl₃*6H₂O) на качество покрытий, содержание Cr в покрытии, а также зависимость этих свойств от pH. Состав электролита (в г/л): ZnSO₄*7H₂O 172,5; (NH₄)₂SO₄ 22, H₃BO₃ 30, Cr(III) 143,2 (независимо от источника), полиэтиленгликоль 1, глицин 37,5. Наилучшие результаты были получены в электролите с KCr(SO₄)₂*12H₂O. Из него осаждаются светлые, равномерные покрытия, содержащие до 32,23 вес.% Cr. Влияние pH на свойства покрытий значительно меньше, чем в других электролитах.

Альтернативные покрытия

Техника нанесения покрытий из Oberlausitz. Schichttechnik aus der Oberlausitz. // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2260.

Описана сфера деятельности немецкой фирмы “Techno-Coat Oberflaechentechnik GmbH” из Oberlausitz (Оберлаузитц, область Германии), которая занимается нанесением покрытий на следующие изделия: медицинские инструменты, санитарная арматура и емкости, детали для интерьера, детали автомобилей, реставрационные работы, часы, очки, авторучки, инструменты с покрытием TiN. Подробно описана технология получения окрашенных покрытий deQoline XXL из оксида Nb и deQoline Med из комбинации покрытий TiN и Au для зубных протезов.

Плазменная обработка и нанесение плазменных CVD-покрытий при атмосферном давлении. Plasmabehandlung und Plasma-CVD-Beschichtung bei Atmosphaerendruck // Galvanotechnik. 2007. –98, №8. –1983.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на конференции 25 апреля 2007 года в Дрездене, организованной Европейским обществом исследования тонких покрытий (EFDS), и посвя-

ценных использованию высокочастотного коронарного разряда для высокоэффективной предварительной очистки поверхности; осаждению алмазных и CN_x -покрытий с помощью протонного плазматрона при атмосферном давлении; обработке поверхности изделий из дерева с низким нагревом матрицы; использованию плазмы атмосферного давления для обработки зубных протезов; антимикробной обработки изделий и др.

Предобработка стали перед лакированием: влияние и значение фосфатирования. Vorbehandlung von Stahl vor der Lackierung-Einfluss und Bedeutung der Phosphatierung. // Galvanotechnik. 2007. –98, №8. –1834.

Описан механизм фосфатирования стали в присутствии в растворе Ni^{2+} до 1000 ppm, состоящий из 4 следующих фаз: после обезжиривания при помещении изделия в раствор фосфатирования в первой фазе наблюдается сдвиг потенциала в катодную сторону при постоянном pH, во 2-ой фазе наблюдается рост pH при постоянном потенциале и при этом создаются условия для осаждения никеля (3-я фаза), в 4-й фазе активное растворение подложки прекращается, поры пассивируются и наблюдается стабильное состояние. Каждый компонент раствора и металла (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} , H^+ , NO_2^- , NO_3^-) определяет степень покрытия подложки фосфатным слоем ($Zn, Fe, Ni)_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ и величину зерна.

Методы анализа

Измерительный прибор для эффективного контроля толщины гальванических покрытий. Schichtdickenmessgeraete zur effektiven Kontrolle galvanischer Schichten. // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2212.

Описаны технические возможности компактного прибора “Surfix ProS” (фирма “Phynix GmbH”), предназначенного для непрерывного измерения толщины гальванических покрытий (Cu, Cr, Sn, Zn, Ag, Au, Ni) при серийном производстве продукции. Область измерения 0–1500 мкм, ошибка менее 0,2%.

Актуальные аналитические методы. Aktuelle Analysenverfahren. // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –1908.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на конференции в Штуттгарте, организованной Институтом Фраунхофера, и посвященных планированию и изготовлению аналитических систем, использованию атомно-абсорбционной спектроскопии и ионной хроматографии для определения примесей в электролитах, ионоселективным электродам, титриметрическим методам анализа, фотометрии и тонкослойной хроматографии для анализа составных частей электролита и органических примесей, кварцевым микровесам.

Экология

Доля регенерирования цинка повышается. Wirtschaftsvereinigung Metalle e.V. Initiative Zink. // Galvanotechnik. 2007. –98, №8. –1938.

Отмечено, что в 2006 году количество регенерированного цинка в Германии увеличилось на 7,7% по сравнению с 2005 годом. Новейшие технологии, применяемые для извлечения цинка из отходов позволяют экономить значительное количество энергии и снизить выброс CO_2 в атмосферу. Уже сегодня 95% цинка, идущего на крыши и фасады, получено путем регенерации.

Ноу-хау для процессов индустриальной очистки изделий. Know-how rund um die Prozesskette der industriellen Teilereinigung. // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2148.

Описан ряд экспонатов, представленных на выставке 5.parts 2 clean (9–11 октября 2007 г., Штуттгарт) и посвященных эффективной очистке поверхности с помощью гранул из замороженного CO_2 , системам глубокой очистки поверхности, сушке в струе воздуха, обезжириванию и фосфатированию в одной ступени, плазменной очистке поверхности, приготовлению чистой воды, анализу поверхностных загрязнений, водным системам очистки, использованию ультразвука в системах очистки и др.

Общие вопросы

Прозрачное покрытие для свободного обзора. Transparente Schicht fuer freie Sicht. // Galvanotechnik. 2007. –98, №8 –1998.

Описана технология изготовления ветровых стекол для автомобилей, в которой используются лаковые покрытия, содержащие углеродные нанотрубки. Это покрытие электропроводно и при приложении напряжения в 12В от аккумулятора в нем возникает электрический ток, равномерно распределенный по поверхности ветрового стекла. Этот ток нагревает поверхность стекла выше точки росы и не дает влаге осесть на его поверхность, улучшая обзор водителю.

Автомобатареи отказываются благодаря кислотному расслоению. Autobatterien versagen wegen Saeureschichtung. // Galvanotechnik. 2007. –98, №8. –1918.

Отмечено, что основной причиной отказа автомобильных аккумуляторов и понижения их мощности после нескольких недель эксплуатации является кислотное расслоение, то есть серная кислота опускается вниз на дно (особенно, при длительной остановке автомобиля). Описана система MagiQ (фирма “IQ Power Deutschland GmbH”), которая позволяет с помощью пластмассовых изделий с вертикальными каналами (вставляемых в аккумулятор) перемешивать электролит при ускорении автомобиля,

что приводит к значительному увеличению срока службы аккумулятора.

В этом году исполняется 50 лет отрасли. In die Jahre gekommen – 50 Jahre Fachbereich V. // Galvanotechnik. 2007. –98, №9. –2166.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на юбилейном вечере, посвященном 50-летию образования в профессиональной области V (техника обработки поверхности) в высшей школе Аалена, и посвященных развитию вакуумной техники в приложении к нанотехнологии; нанесению покрытий из благородных металлов на украшения; пассивированию материалов в растворах серной кислоты; термодинамическому моделированию электрохимических процессов; коррозионному мониторингу стальной арматуры в бетоне, и др.

Технический университет Хемнитца, кафедра соединительных материалов. TU Chemnitz, Lehrstuhl fuer Verbundwerkstoffe. // Galvanotechnik. 2007. –98, №8. –1884.

Описана сфера деятельности в области исследования соединительных материалов (покрытий) кафедры соединительных материалов технического университета Хемнитца (37 сотрудников). Исследования проводятся по следующим разделам: пайка легких металлов; термическое напыление; электрохимическое и химическое нанесение покрытий (медь, никель, хром, фосфатирование, оксидирование, воронение); измерение износостойкости; измерение коррозионной стойкости; импедансная спектроскопия; аналитика материалов.



НПК «Регенератор»

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

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

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

УЛОС из трех фильтров емкостью 150 л, высотой около 1,8 м занимает площадь 0,3 м² и монтируется в непосредственной близости от гальванической линии.

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

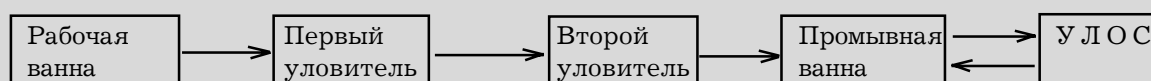
Стоимость системы УЛОС из трех фильтров — 17,3 тыс. у.е. с авторским и гарантийным надзором за работой системы в течение года.

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

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

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

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОТ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ



**Разработчик системы МОТ, к.т.н., с.н.с. Б.Н.Нечаев
Тел. (495) 185-86-77, факс/тел. (495) 777-59-92, 706-44-28**

Традиционное ежегодное научно-техническое совещание

«Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод» на базе ОАО «Тамбовгальванотехника им. С.И. Лившица»

Regular Annual Symposium "Modern Equipment and Processes in Electroplating and Waste Treatment" organized by "Tambovgalvanotekhnika Co."

"Tambovgalvanotekhnika Co" and "Ecomet Co" (Moscow) have carried out regular annual symposium. Over 110 specialists from 65 industrial plants and research institutions took part and discussed problems related with the development of processes, equipment, environment protection.

10-11 октября 2007 года в г. Тамбове, ОАО «Тамбовгальванотехника им. С.И. Лившица» совместно с НПО «Экомет», г. Москва, провели седьмое традиционное ежегодное научно-практическое совещание, посвященное вопросам создания и эксплуатации оборудования для гальванопокрытий, проблемам использования новых технологических процессов, очистке сточных вод. Участниками совещания стали более 110 специалистов 65 предприятий и организаций России, а также Белоруссии, Украины и Казахстана.

В первый день на совещании профессор, д.х.н. Кудрявцев В.Н., РХТУ им.Д.И. Менделеева, Главный редактор журнала «Гальванотехника и обработка поверхности» в своем докладе сообщил о новых книгах и вопросах при издании журнала, проблемах при определении норм ПДК химикатов в сточных водах от гальванопроцессов регионов, а также решении экологических проблем в США и Европе. Зам. Руководителя Управления по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора по Тамбовской области г-жа Самохина В.А. рассказала о состоянии окружающей среды Тамбовской области. Генеральный директор НПП «Экомет», к.х.н., доцент Хомченко И.Г., специалисты НПП «Экомет» Черных В.В., Алешина И.В. выступили с докладами о новых электролитах для цинкования, растворах для пассивации цинковых покрытий на основе соединений Cr(III), о



технологических процессах химико-электрохимической обработки алюминиевых сплавов, осаждению блестящих покрытий оловом и олово-висмутом, добавках и композициях многослойных покрытий. Технический директор ОАО «Тамбовгальванотехника им. С.И. Лившица» Пономарев И.Н. а также специалисты предприятия Полунин Л.Т., Федотов Г.А., Кормаков Г.С. доложили о путях совершенствования производства и конструкций гальванооборудования, применении новых материалов, системах управления гальванолиниями, опыте применения различных систем очистки сточных вод от цехов гальванопокрытий. Системам управления технологическими процессами в гальванотехнике было посвящено сообщение Д.Т.Н., профессора ТГТУ Литовки Ю.В. Зам. руководителя департамента технического развития ООО «Криста» рассказал об использовании передовых технологий гальванопокрытий.



Производству насыпных цилиндрических анодов с центральным отверстием, их преимуществам при использовании, а также практике применения генераторов ионов металлов в гальванических производствах был посвящен доклад директора ООО ПКФ «Атис», г. Челябинск, Полканова Ю.Ю. О практическом опыте применения Cr(III) при хромировании цинковых покрытий рассказал ведущий специалист ООО «Гальванические технологии» Ананченко В.В., Н-Новгород. О выпрямителях ООО «Навиком», г. Ярославль, и применении их в составе оборудования, выпускаемого ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица рассказал технический директор ООО «Навиком» Баранов С.В. Во второй день работы участники совещания посетили ОАО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица, где ознакомились с изготовленным для ряда заказчиков гальванооборудованием и технологией его изготовления, в том числе оборудовании из полимерных материалов.

Были представлены: линия автоматическая автооператорная цинкования в барабанах АЛГ – 683; линия механизированная автооператорная травления темплетов МЛХ-175, с установкой приготовления растворов и нейтрализации отработанных стоков; линия механизированная автооператорная цинкования стальных деталей на подвесках и в барабанах МЛГ- 468; лабораторная установка покрытия стальных деталей на подвесках и в переносных барабанах, а также широкий спектр оборудования малой механизации – колокольные ванны, наливной колокол, барабанная установка УПН-3, комплектующее оборудование – титановые анодные корзины, фильтровальные установки, химстойкий насос, различные гальванические барабаны и др.

Работа совещания закончилась проведением круглого стола.

**Генеральный директор ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И.Лившица
Е.С.Лившиц**

General director "Tambovgalvanotechnika Co." E.S.Livshitch

**Персоналии
Personality**

70 лет профессору Поповой С.С.



Исполнилось 70 лет доктору химических наук, профессору кафедры «Технология электрохимических производств» (ТЭП) Энгельсского технологического института (филиал) Саратовского государственного технического университета, Заслуженному работнику Высшей школы РФ Поповой Светлане Степановне.

С.С. Попова окончила Саратовский государственный университет в 1960 году, в 1963 году – аспирантуру и с 1969 года вся педагогическая и научная деятельность Светланы Степановны связана с Саратовским государственным техническим университетом. С.С. Попова является основоположником кафедры «Технология электрохимических производств» (ТЭП) ЭТИ (филиал) СГТУ и в течение 15 лет была ее первым заведующим. За это время, под руководством С.С. Поповой сформировался высококвалифицированный коллектив научно-педагогических работников, основу которого составляют ее ученики, создана материальная база кафедры. Руководимая Светланой Степановной лаборатория электрохимической технологии целенаправленно занимается поиском и разработкой новых технологий модифицирования состава и свойств поверхностных слоев металлов и углегра-

фитовых материалов на основе метода катодного внедрения, что позволило создать пленочные материалы с уникальными свойствами и внести существенный вклад в развитие теории и технологии химических источников тока и функциональной гальванотехники.

Попова С.С. – автор более 600 научных трудов, в том числе 35 авторских свидетельств на изобретение, 5 патентов, 2 монографий, 10 учебных пособий монографического характера. Под ее руководством защищено более 40 кандидатских диссертаций, подготовлено 4 доктора наук.

Светлана Степановна отличается исключительной работоспособностью, целеустремленностью, преданностью науке.

Под руководством Поповой С.С. на базе кафедры ТЭП систематически проводятся Всероссийские научно-технические конференции по проблемам электрохимии и электрохимической технологии. Светлана Степановна являлась бессменным ответственным научным редактором 7 сборников научных трудов, в том числе «Современные электрохимические технологии» (1996, 2002), «Электрохимия мембран и процессы в тонких ионопроводящих пленках на электродах» (1999), «Перспективные полимерные и композиционные материалы. Альтернативные технологии» (1998, 2001), «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (2000, 2005).

Светлана Степановна замечательный педагог и воспитатель, требовательна к себе и подчиненным, активно занимается общественной работой: является экспертом федерального уровня, членом двух докторских советов по химическим наукам при СГУ и СГТУ, председателем Экспертной комиссии ЭТИ СГТУ, членом ученого совета ЭТИ СГТУ, членом ученого совета технологического факультета ЭТИ СГТУ.

С.С. Попова награждена многими государственными и отраслевыми наградами: медалью «Ветеран труда», 1987 г., почетным знаком губернатора «За любовь к родной земле», 2000 г. Указом Президента РФ в 2005 г. присвоено почетное звание «Заслуженный работник Высшей школы РФ».

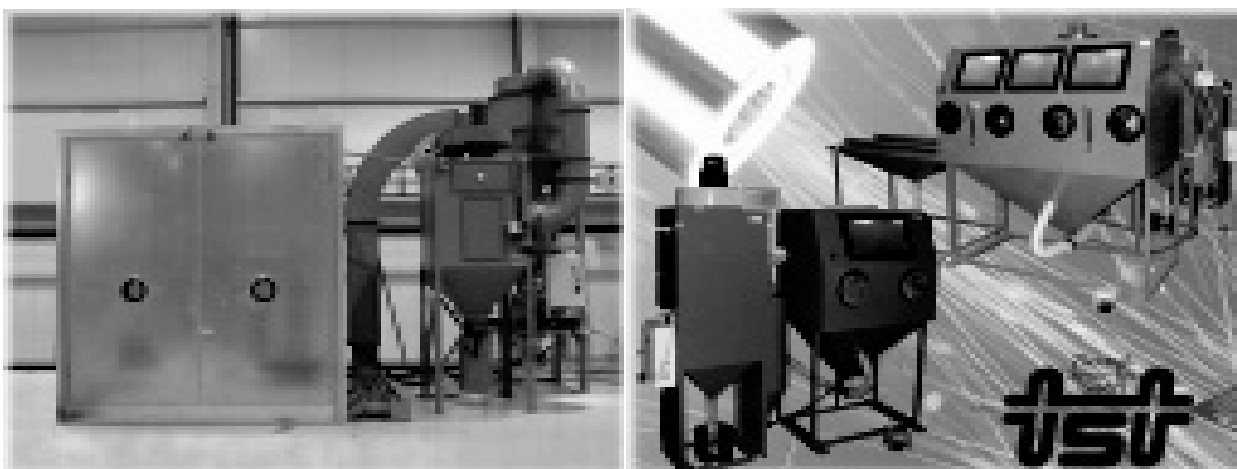
Коллектив кафедры «ТЭП» поздравляет Светлану Степановну с юбилеем, желает ей творческого долголетия, крепкого здоровья, успехов в воспитании нового поколения ученых!

70th Anniversary of Professor Popova S.S.

Prof. Popova Svetlana S. (Department of Electrochemical Engineering, Saratov State Technical University) celebrates her 70th anniversary. She graduated from Saratov State University in 1960 and got her Candidate Degree in 1963. In 1969 she joined Saratov State Technical University where she organized the Department of Electrochemical Engineering and has headed it for over 15 years. During this period an efficient teaching and research staff has been formed.

A number of new processes have been developed for the production of new processes and materials. Svetlana S. Popova is the author of over 6000 papers, patents and books. She has supervised research of 44 scientists and post-graduate students. She got a number of State Awards and is a member of Several Scientific Councils. Her colleagues wish her good health and further success in teaching and research work.

Струйно-абразивное оборудование любых размеров



Удаление ржавчины, окалины, покрытий. Создание шероховатости и наклёпа.
Подготовка поверхности для нанесения покрытия.

ООО «Термал-Спрей-Тек»

<http://www.t-s-t.ru>, e-mail: info@t-s-t.ru