

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №2 за 2008 год

Осаждение металлов и сплавов	<p>Электролитическое осаждение сплава олово-цинк из кислого лактатного электролита. <i>Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Киреев А.Ю.</i></p> <p>Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту. <i>Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Липовский В.В., Ягниченко Н.В.</i></p> <p>Исследование процесса хромирования способом гальванохонингования. <i>Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Василевский В.В.</i></p>
Экология	<p>Электродиализная очистка разбавленных растворов солей тяжёлых металлов. <i>Шишкина С.В., Дюков А.В., Михайлова И.Ю.</i></p> <p>Исследование устойчивости нерастворимого диоксидсвинцового титанового анода в процессе регенерации раствора осветления цинкового и кадмиевого покрытий методом мембранного электролиза. <i>Тураев Д.Ю.</i></p>
Дискуссия	<p>I. О распределении тока и металла при хромировании поршневых колец</p> <p>II. О гальвано- и электрокоагуляционных методах очистки сточных вод</p>
Персоналии	<p>70 лет Буркат Г.К.</p> <p>80 лет Бондарю В.В.</p>
Хроника	<p>Отчёт о выставке «Покрытия и обработка поверхности» - 2008</p> <p>III Всероссийская конференция молодых учёных «Актуальные проблемы электрохимической технологии»</p> <p>Курсы повышения квалификации в I полугодии 2008 года</p>

Электрическое осаждение сплава олово-цинк из кислого лактатного электролита

Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Киреев А.Ю.

Electrodeposition of Tin-Zinc Alloy from Acid Lactate Bath

Perelygin Yu.P., Kireev S.Yu., Kireev A.Yu.

If zinc ions concentration is increased from 1,5 up to 2,5 g/l in the lactate bath, zinc content in the deposits rises up from 20% to 50% (curve 2 in Fig.1) and current efficiency of the alloy increases from 15 up to 52% (curve 2 in Fig.2). Quality of the deposits becomes better at zinc concentration of 2,5 g/l and is worsening at higher concentrations. Increasing lactic acid content (from 50 to 250 ml/l) results in higher content of zinc in the alloy from 50 to 80% (curve 3 in Fig.1), current efficiency being lowered from 52% down to 38% (curve 3 in Fig.2). An increase in current density from 0,5 to 4,5 A/dm² results in higher Zn content in the alloy (50% and 70% resp.-see curve 1 in Fig.1) and lower current efficiency (30% and 62% resp. – see curve 1 in Fig.2). The quality of the deposits is worsened at higher current densities. Higher temperature (45°C) gives lower Zn content (30%) in comparison with lower temperature (20°C) at which Zn content is equal to 50% (curve 4 in Fig.1). Current efficiency is increasing from 50% to 70% with rising temperature, while at still higher temperatures it falls down again (to 60% – see curve 4 in Fig. 2). An increase in pH from 2,5 to 5,0 causes higher Zn content – from 20% to 80% (curve 5 in Fig.1), although current efficiency becomes a little lower (curve 5 in Fig.2). Best coatings are obtained at pH of 2,5.

Гальванические покрытия сплавом олово-цинк, содержащие 20-50% цинка, имеют лучшие коррозионные свойства, чем цинковые или кадмиевые. Они легко полируются до яркого блеска, который сохраняется в течение длительного времени, обладают низкой пористостью и защищают от коррозии стальные детали, эксплуатируемые в условиях морского и тропического климата [1, 2].

Ранее [3] показана возможность электроосаждения олова из лактатного электролита. Таким образом, представляет определенный интерес исследовать возможность электроосаждения сплава олово-цинк из раствора, содержащего молочную кислоту, которая является пищевой добавкой и, следовательно, с экологической точки зрения наименее опасна.

Влияние состава электролита и режима электролиза на содержание цинка в покрытии, выход по току сплава и качество покрытия изучали в растворе следующего состава: молочная кислота (80% раствор) 50 мл/л, хлорид олова [IV] (на металл) 30 г/л, оксид цинка (на металл) 2,5 г/л при pH 2,5 и температуре 25 °C за исключением оговоренных ниже случаев.

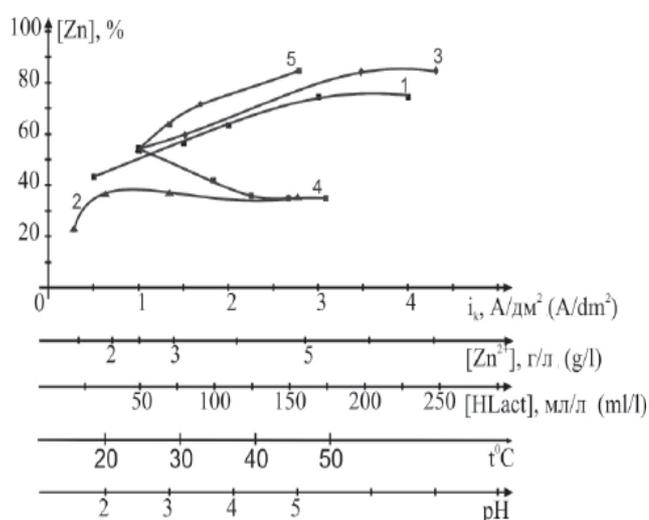


Рис. 1. Зависимость содержания цинка в сплаве олово-цинк от катодной плотности тока (1), концентрации цинка (2) и молочной кислоты (3) в электролите, температуры (4) и pH раствора (5).

Fig.1. Dependence of Zn content in an alloy Sn-Zn on C.D. (1), Zn (2) and lactate acid (3) concentration, temperature (4) and solution pH (5)

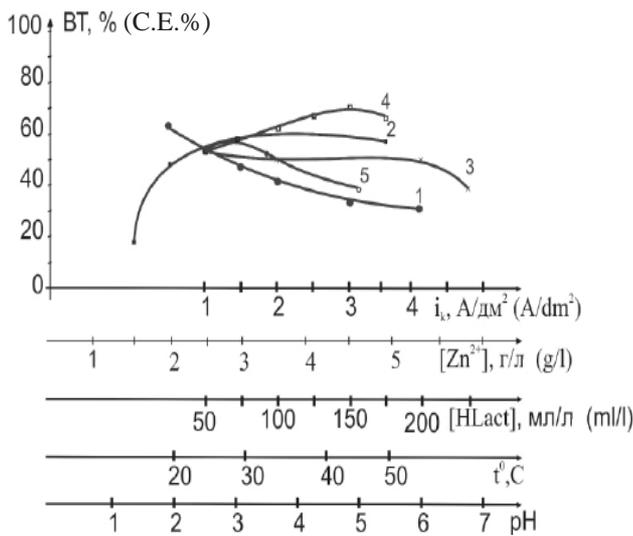


Рис. 2. Зависимость выхода по току сплава олово-цинк (ВТ) от плотности тока (1), концентрации цинка (2) и молочной кислоты (3) в электролите, температуры (4) и pH раствора (5).

Fig.2. Dependence of Sn-Zn alloy C.E. on C.D. (1), Zn (2) and lactate acid (3) concentration, temperature (4) and solution pH (5)

При увеличении концентрации ионов цинка в электролите от 1,5 до 2,5 г/л происходит повышение содержания цинка в сплаве от 20 до 50% (рис. 1, кривая 2) и повышение катодного выхода по току сплава от 15 до 52% (рис. 2, кривая 2). Качество покрытия при этом улучшается. Дальнейшее повышение концентрации ионов цинка в растворе приводит к ухудшению качества покрытия, уменьшению содержания цинка в сплаве и к незначительному увеличению катодного выхода по току сплава.

Увеличение концентрации молочной кислоты в электролите от 50 до 250 мл/л приводит к увеличению содержания цинка в сплаве от 50 до 80% (рис. 1, кривая 3); выход по току сплава при этом уменьшается от 52 до 38 % (рис. 2, кривая 3).

Повышение катодной плотности тока от 0,5 до 4,5 А/дм² способствует увеличению содержания цинка в сплаве от 50 до 70% (рис. 1, кривая 1) и уменьшению катодного выхода по току сплава от 62 до 30%, что обусловлено повышением доли тока, идущего на выделение водорода (рис.2, кривая 1). При более высокой катодной плотности тока качество покрытия ухудшается.

Повышение температуры от 20 до 45°C приводит к уменьшению содержания цинка в сплаве с 50 до 30% (рис. 1, кривая 4) и увеличению выхода по току сплава от 50 до 70% (рис. 2, кривая 4), тогда как при более высоких температурах выход по току сплава уменьшаются до 60%.

Увеличение pH электролита от 2,5 до 5 приводит к увеличению содержания цинка в покрытии от 20 до 80% (рис. 1, кривая 5), при этом выход по току сплава несколько снижается (рис. 2, кривая 5). Наиболее качественные покрытия получаются при pH 2,5.

Таким образом, на основании проведенных исследований для электрохимического осаждения ровных мелкокристаллических покрытий сплавом олово-цинк можно рекомендовать электролит следующего состава: молочная кислота (80% водный раствор) 50 мл/л, хлорид олова [IV] (на металл) 30 г/л, оксид цинка (на металл) – 1,5 – 4,5 г/л. При плотности тока 0,8-1,3 А/дм², pH 2,5 и температуре 20-25°C, осаждаются покрытия сплавом с содержанием цинка от 20 до 50% с выходом по току 50-53%.

Литература

- 1.ГОСТ 9.305-84 ЕСЗКС Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий
- 2.Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. М.-Л., Машиностроение, 1971.-144 с.
- 3.Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Киреев А.Ю. Известия высших учебных заведений. Поволжский регион.- 2007, №6. -С. 131.

Пензенский Государственный
университет, Пенза, Россия
State University, Penza,
Russian Federation

Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту

Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Липовский В.В., Ягниченко Н.В.

Исследовано электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов с добавлением молочной кислоты. В качестве добавки выбрана молочная кислота, т.к. она применяется в пищевой промышленности (Е-270), широко распространена в природе, легко биоразлагаема и поэтому экологически безопасна. Рекомендованы для промышленного использования составы разбавленного и концентрированного по ионам никеля электролитов, а также, режимы процессов, при которых качественные, блестящие, мелкокристаллические покрытия никелем получаются без использования дополнительных блескообразующих добавок.

Electrodeposition of Nickel from Acid Sulfate Baths Containing Lactic Acid

Perelygin Yu.P., Kireev S.Yu., Lipovskii V.V., Yagnichenko N.V.

The effect of additions of lactic acid to sulfate nickel plating baths was studied. This additive is non-toxic, is decomposed biologically and therefore is environmentally safe. Current efficiency for nickel deposition was found to increase from 27 to 77% with increasing concentration of Ni ions from 11 to 52 g/l (curve 1, fig.1). Quality of Ni coatings is good over all concentration range. Current efficiency increases from 40 to 80% if the concentration of lactic acid is increased from 10 ml/l to 30 ml/l (80%-ig solution), while further rise up to 50 ml/l results in lower current efficiency – 22% (curve 2, fig.1). Current efficiency rises up from 60 to 77%, when current density is changed from 1 to 2 A/dm². At still higher current densities current efficiency drops down to 10%. Best Ni coatings are obtained at room temperature and pH 2-3.5 (Fig.1, curve 4). Both concentrated and diluted baths without additional brighteners are recommended for the deposition of bright fine-grain coatings (Fig.2, curve 3).

Введение

Несмотря на достаточно большое разнообразие электролитов никелирования [1,2], исследования по разработке новых растворов для электроосаждения никеля не прекращаются [3-6], что обусловлено не только возрастающими требованиями к покрытиям, но и экологическими соображениями.

В качестве добавки была выбрана молочная кислота, которая применяется в пищевой промышленности (Е-270) [7], широко распространена в природе, является интермедиатом процессов обмена в биологических тканях, легко биоразлагаема и поэтому экологически безопасна.

Методическая часть

Определение оптимального состава электролита и режима электролиза проводили в прямоугольной, термостатируемой ячейке емкостью 0,2 л с применением в качестве катода медных

пластин (М00) площадью $4 \cdot 10^{-4}$ м² и графитовых анодов. Подготовка катода проводилась в соответствии с требованиями [1]. Выработка электролита по ионам металла не превышала 5%.

Выход по току определяли с использованием цифрового кулонометра [8], кислотность (рН) электролита – рН-метром рН-121 с точностью $\pm 0,05\%$.

Качество покрытий определяли визуально и с помощью анализа микрофотографий. Микрофотографии с увеличением до 1000 раз получали на микроскопе ЛВ-31, а до – 1 000 000 – с помощью комплекса сканирующей атомно-силовой микроскопии.

Экспериментальная часть

Предварительными исследованиями установлено, что никель может осаждаться как из разбавленных, так и из концентрированных по ионам никеля растворов (от 2 до 60 г/л и выше в

пересчете на чистый металл) с содержанием молочной кислоты (80% раствор) 10 - 40 мл/л.

Влияние режима электролиза на выход по току никеля и внешний вид покрытия изучали в электролите, содержащем $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50-52 г/л (на металл) и молочную кислоту (80% раствор) 30 мл/л при температуре 25°C, катодной плотности тока 1,0 А/дм² и рН 3, за исключением ниже оговоренных случаев.

Увеличение концентрации молочной кислоты (80% водный раствор) в электролите от 10 до 30 мл/л, приводит к увеличению выхода по току никеля от 38 до 77 %, тогда как дальнейшее увеличение ее содержания в электролите до 50 мл/л приводит к снижению выхода по току до 22 % (рис.1, кривая 2). При содержании кислоты 200 мл/л, выход по току никеля не превышает 5 %. Наилучшее качество покрытий наблюдается при содержании молочной кислоты 30 мл/л.

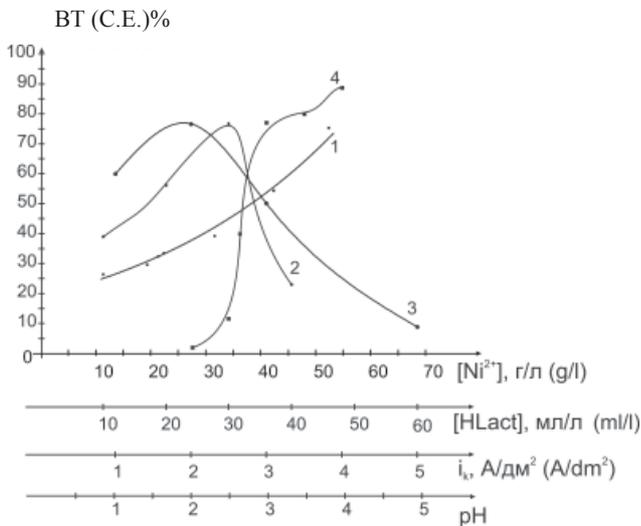


Рис. 1. Зависимость ВТ никеля от концентрации $[\text{Ni}^{2+}]$ в электролите (1), от концентрации молочной кислоты (2), от катодной плотности тока (3) и от рН (4).

Fig.1. Dependence of Ni C.E. on Ni (1) and lactate acid (2) concentrations in the solution, on C.D. (3) and on pH (4)

Изменение концентрации ионов никеля от 11 до 52 г/л приводит к увеличению выхода по току от 27 до 77% (рис.1, кривая 1). При более высокой его концентрации в электролите (60 г/л) выход по току уменьшается и составляет 53 %. Ровные, мелкокристаллические полублестящие покрытия осаждаются из электролита, содержащего 50-52 г/л никеля.

Изменение рН раствора от 2 до 3,5 приводит к повышению выхода по току никеля от 3 до 90% (рис.1, кривая 4) и улучшению качества осадков.

Снижение рН электролита ниже 2,0 нецелесообразно по причине возможного химического растворения покрытия. Повышение рН раствора более 4,0 приводит к резкому ухудшению качества покрытий, отслаиванию от основы, уменьшению выхода по току никеля до 8 - 10 % и снижению стабильности электролита. При рН > 5,0 наблюдается выпадение осадка.

Увеличение плотности тока от 1 до 2 А/дм² способствует повышению выхода по току никеля от 60 до 77 %, тогда как при дальнейшем повышении плотности тока до 5 А/дм² выход по току никеля снижается до 10 % (рис. 1 кривая 3) и качество покрытия ухудшается.

Исследование влияния температуры показало, что в диапазоне от 20 до 50°C качество никелевых покрытий меняется незначительно, однако катодный выход по току снижается от 77 до 50 %.

На основании выполненных исследований для осаждения полублестящих и блестящих покрытий никелем можно рекомендовать как разбавленный электролит: сульфат никеля 19-22 г/л (на металл), молочная кислота (80%-ная) 20 мл/л, рН 4,0; так и концентрированный раствор: сульфат никеля 42-52 г/л (на металл), молочная кислота (80%-ная) 30 мл/л, рН 3-3,5.

При приготовлении раствора необходимо учитывать, что большему содержанию ионов никеля в электролите должно соответствовать большее содержание молочной кислоты и меньшее значение рН. При увеличении концентрации компонентов раствора процесс можно вести при большей плотности тока.

Введение в электролиты никелирования хлорида натрия приводит к значительному повышению анодного выхода по току никеля. Так, при плотности тока 0,5 А/дм² анодный выход по току никеля в электролите без хлорида натрия равен 31%, а в растворе содержащем 20 г/л хлорида натрия анодный выход по току равен 95%.

Из разбавленного раствора при плотности тока до 2 А/дм² и температуре 20 - 30°C осаждаются покрытия с выходом по току 80-85%, а из концентрированного при катодной плотности тока до 3 А/дм² и температуре 20 - 30°C с ВТ 60-80%.

Из данных электролитов осаждаются мелкокристаллические, блестящие или полублестящие покрытия никелем (рис. 2) сфероидного типа [9] (рис.3) без дополнительного введения блескообразующих добавок. Как видно из рис. 2, следы питтинга имеют размеры менее 0,5 мкм и легко устраняются при качании катодной штанги.

Электроосаждение покрытий сфероидного типа (рис.3) протекает в условиях сильного ингибирования процесса электрокристаллизации [9].

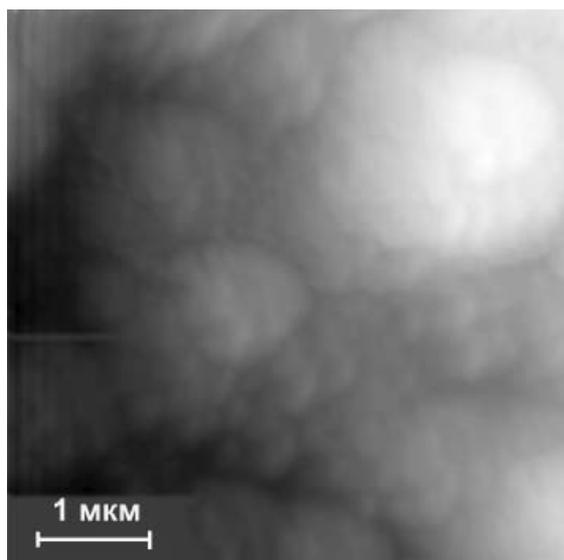
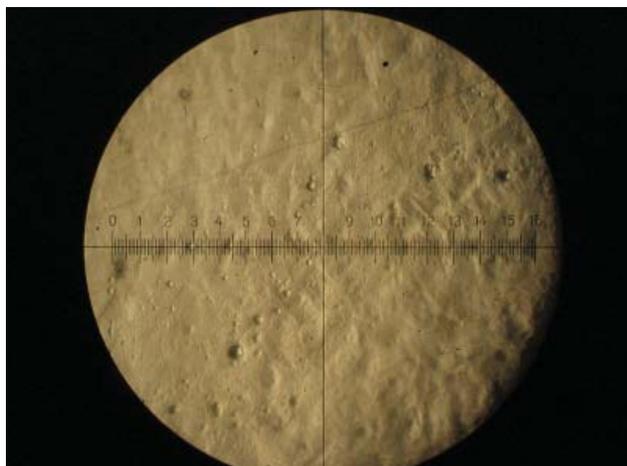


Fig.3. Microphoto of Ni coating obtained by means of scanning electron-microscopy

Выводы

1. Рекомендуются электролиты имеют следующие преимущества:

2. Комплекс никеля с молочной кислотой может быть легко разрушен на стадии очистки сточных вод путем повышения рН выше 5.

3. Разбавленный электролит имеет в 3-6 раз меньшую концентрацию сульфата никеля, чем стандартный электролит никелирования [1] и тем самым обеспечивается снижение выноса ионов никеля из ванны и, следовательно, во столько же

раз уменьшается их поступление на очистные сооружения.

4. Электролиты сравнительно просты по составу, не содержат токсичных органических добавок, позволяют получать покрытия хорошего качества с высоким выходом по току без дополнительного введения блескообразующих добавок.

5. Диапазон рабочих температур в данных электролитах снижен по сравнению с известным электролитом блестящего никелирования [1] до 20-25°C и, следовательно, отпадает необходимость принимать дополнительные меры по уменьшению испарения с поверхности электролита.

Литература

1. ГОСТ 9.305-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. - М.: Госстандарт. -1988.-183 с.
2. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. -М.: Химия, 1979.-352 с.
3. Елинек Т.В. Гальванотехника и обработка поверхности. 2007, -15, №2. -С.10.
4. Спиридонов Б.А., Соколов Ю.В. Гальванотехника и обработка поверхности, 2007. -15, №1 - С. 23.
5. Седойкина А.А., Цупак Т.Е. Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. -15, №4. - С. 18.
6. Пеганова Н.В., Цупак Т.Е.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. -15, №4. - С. 10.
7. ГОСТ 490-2006 Кислота молочная пищевая. Технические условия. -М., Стандартинформ, 2007.
8. Баранов В.А., Баранов Вл. А., Перельгин Ю.П. Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции и выставки "Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке", Москва. - 2003, С. 21.
9. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. - М.: Янус-К, 1997. - 384 с.

*Пензенский государственный
университет, Пенза, Россия
State University, Penza,
Russian Federation*

Исследование процесса хромирования способом гальванохонингования

Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Васильевский В.В.

Статья посвящена исследованию процесса хромирования способом гальванохонингования. Показана возможность получать хромовые покрытия с повышенной скоростью осаждения, с зеркальной поверхностью, значительной толщины без последующей механической обработки. Рекомендованы технологические параметры хромирования способом гальванохонингования.

A study of Chromium Plating Using Honed Finishing Process

Kim V.E., Makeenko E.Ya., Vasilyevskii V.V.

Experimental data on chromium plating by means of honed finishing process are given, as well as a description of the unit and specimens. Oscillograms are given for mechanical action on the cathode (Fig.1) and the effect of the operating conditions on the deposition rate. Increasing frequency of mechanical action improves initially both the deposition rate and current efficiency, however, at higher frequencies both values start to decrease (Fig.2). An important property of the process is a possibility to obtain mirror-bright coatings irrespectively of the substrate roughness which is a result of a mechanical pressure on the cathode surface produced by honing tool (Fig.4). This pressure practically does not change the deposition rate and current efficiency, which are controlled by current density and bath composition (Fig.6-8). Optimum parameters of the process have been formulated on the basis of the results obtained.

Известно, что хромирование с механическим воздействием на поверхность катода в процессе осаждения позволяет получать качественные зеркальные осадки с шероховатостью $\leq 0,02$ мкм, в том числе значительной толщины (до 0,5-1,0 мм) [1,2,3,4]. Однако этот процесс, называемый гальванохонингованием или катодно-механическим хромированием, практически мало освещен в литературе как в части его технологических особенностей и возможностей, так и в конструктивном оформлении. В настоящей статье представлены результаты исследования технологии хромирования способом гальванохонингования. Следующие две статьи будут посвящены свойствам получаемых хромовых покрытий и оборудованию для осуществления этого специфического процесса.

Для проведения исследований и разработки технологии процесса использовали две экспериментальные установки электролитического хромирования: №1 для внутренней цилиндрической поверхности и №2 для наружной поверхности. Установки включали ванну и бак с хромовым электролитом, источники постоянного тока, погружной насос, механизм вращения и перемещения анода с притирами, гидравлическую систему трубопрово-

дов и электросистему с щётчными контактами к движущемуся электроду. Скорости перемещения (S) и вращения (W) регулировались плавно в диапазонах, соответственно:

S перемещения 0 – 4,5 м/мин ;

W 0,1 – 800 об./мин.

Основным рабочим инструментом – анодом в установке №1 являлась хон-головка, имеющая два или четыре ряда хонов (брусков). С помощью этих хонов осуществлялось абразивное воздействие на внутреннюю поверхность катода в процессе электролиза. Основным рабочим инструментом установки № 2 являлось осциллирующее устройство с хонами, которое могло воздействовать на наружную поверхность катода как внутри электролита, так и снаружи в случае частичного погружения катода в электролит. Образцы представляли собой цилиндрические втулки, на внутреннюю и наружную поверхность которых наносили покрытие, а также втулки с датчиком для осциллографических исследований. Все исследования проводили в хромовокислом электролите с повышенным (по сравнению со стандартным) содержанием серной кислоты.

На рис. 1 приведены характерные осциллограммы процесса (ток-время) при скорости вращения хон.- головки 70 об/мин.

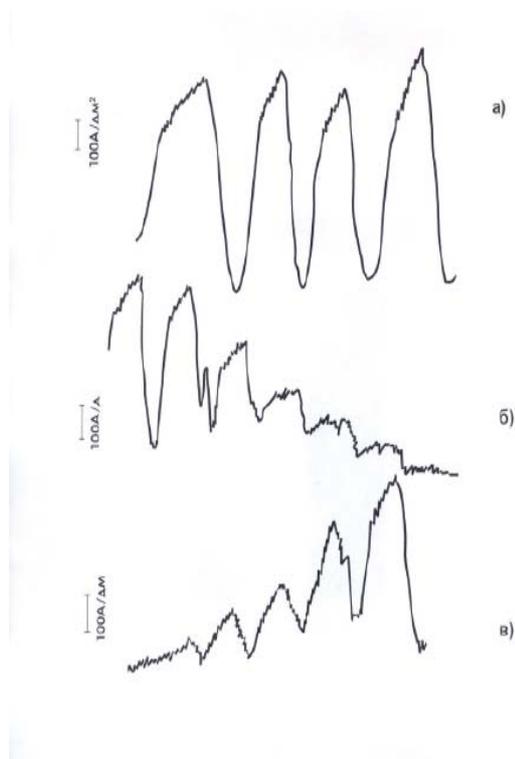


Рис.1. Осциллограммы тока при хромировании с гальванохоингованием.

i_k 550 А/дм², t 58°С, скорость вращения 70 об/мин.
а) в режиме хромирования; б) при снижении тока от 0 до номинала; в) при увеличении тока от номинала до 0

Fig 1. Current oscillograms for chromium plating by galvanohoning. i_k 550 A/dm², 58°C, rotation speed 70 rev/min. а) during plating; б) during decreasing current from 0 to its nominal value; в) during increasing current from its nominal value to 0

Вид осциллограммы процесса отличается несимметричным характером пульсации и колебанием тока на «пиковом» значении (рис. 1а). Обращает на себя внимание различный вид каждой пульсации тока при его повышении (рис. 1в) и при снижении тока до 0 (рис.1б). Нестабильный характер левой части каждой ветви осциллограммы, соответствующей началу электролиза, очевидно связан с образованием прикатодной пленки. Увеличение частоты механического воздействия хона (скорости вращения) на катод первоначально приводит к повышению скорости осаждения и выхода по току хрома (рис.2), что может быть связано с уменьшением толщины диффузионного слоя и с активным удалением продуктов электролиза,

препятствующих восстановлению хрома. Дальнейшее увеличение частоты воздействия хона приводит к снижению скорости осаждения хрома. Аппроксимируя кривые 1 и 2 (рис.2) можно очевидно оценить время образования прикатодной пленки, из которой происходит восстановление до металлического хрома – оно составляет примерно 0,03 секунды. Необходимо только отметить, что это значение индивидуально для условий данного эксперимента и меняется с изменением условий электролиза.

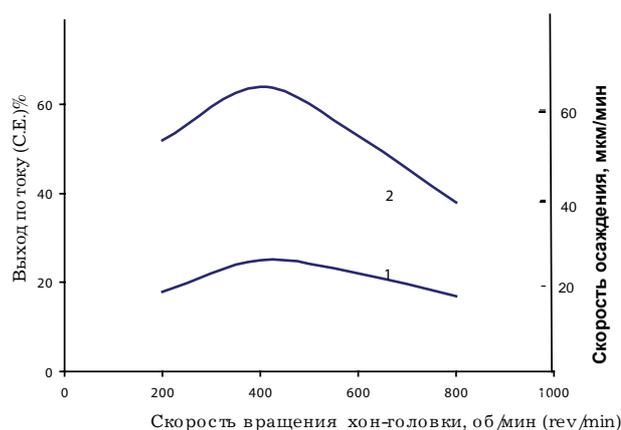


Рис.2. Зависимость скорости осаждения (1) и выхода по току хрома (2) от скорости вращения анода с хонами (об/мин.), i_k 550 А/дм², t 62°С. Давление хонов 1100 г/см².

Fig. 2. Effect of anode rotation speed (rev/min) with hones on the deposition rate (1) and current efficiency (2); i_k 550 A/dm², t 62°C; hones pressure 1100 g/cm².

Получение качественных зеркальных осадков хрома с шероховатостью $R_a \leq 0,02$ мкм в условиях «гальванохоинга» в первую очередь зависит от двух факторов: твердости хоинговального материала и усилия его прижатия к катоду. Чем тверже хоинговальный притир (брусок), тем стабильней эффект и область получения зеркального покрытия. Для каждого материала бруска есть свои пределы давления на катод, обеспечивающие получение стабильного зеркального покрытия. Отличительной особенностью процесса гальванохоингования от штатного хромирования явилась возможность получать зеркальные покрытия с $R_a \leq 0,02$ мкм вне зависимости от шероховатости основы (в пределах $R_a \leq 1,25$ мкм). При этом интервалы параметров осаждения таких покрытий значительно шире интервалов параметров обычного процесса и составляют:

температура электролита - 42 – 82° С
плотность тока - 30–900 А/дм²

соотношение $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ - 50:1 – 110:1

Экспериментально установлен достаточно неожиданный факт, заключающийся в том, что эффект гальванохонингования имеет место независимо от места расположения хонов: в электролите или вне его, например, на выступающей из электролита части цилиндрического катода в случае его неполного погружения и вращения со скоростью 1-50 об/мин.

Установлено, что основой эффекта получения качественных зеркальных покрытий является наличие хонов, оказывающих конкретное давление на катодную поверхность. Безусловно, возможность получения толстых качественных хромовых покрытий также связана с указанным фактором (рис. 3). В то же время непосредственно на скорость осаждения и на выход по току хрома давление хона не оказывает существенного влияния (рис. 4). Некоторое снижение указанных параметров возможно связано с механическим снятием части покрытия абразивным воздействием хона.

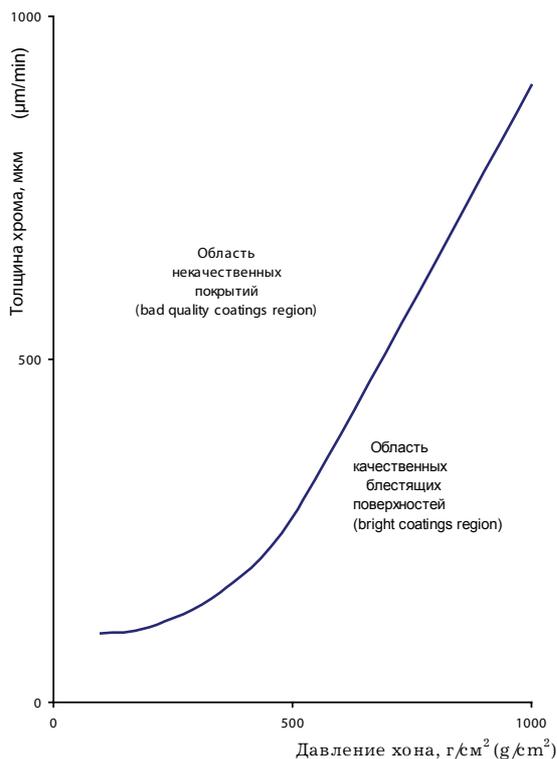


Рис.3. Возможности получения толстых качественных блестящих осадков хрома в зависимости от давления хонов, i_k 100 А/дм², t 62°С, хон-минералокерамика.

Fig. 3. Possibility to obtain thick, high-quality bright chromium coatings as a function of mineral-ceramic hones pressure. i_k 100 А/dm², t 62°С

При плотностях тока до 300 А/дм² и давлении хонов 1100 г/см² наблюдается незначительное

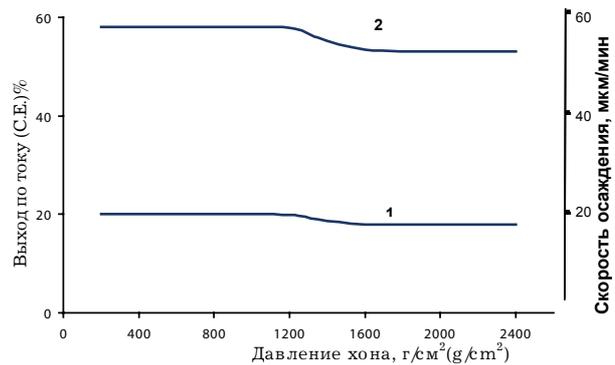


Рис.4. Зависимость скорости осаждения (1) и выхода по току хрома (2) от давления хона. i_k 550 А/дм², t 62°С. Скорость вращения 440 об/мин.

Fig. 4. Effect of hones pressure on the deposition rate (1) and current efficiency (2). i_k 550 А/dm², t 62°С

увеличение скорости осаждения и выхода по току (рис.5) при обеспечении получения зеркального покрытия. Однако в области плотности тока 400-800 А/дм² происходит резкое возрастание скорости осаждения и выхода по току хрома до значений более 50%. В области III (свыше 800 А/дм²) скорость осаждения продолжает расти, но гораздо медленнее по сравнению с областью II. S-образное изменение параметров интенсификации от плотности тока при гальванохонинговании характерно для широкого диапазона состава электролита на основе CrO_3 и H_2SO_4 (рис.6). Только при относительно малом содержании серной кислоты не наблюдается указанная тенденция.

Чем выше плотность тока, тем больше эффект интенсификации процесса гальванохонингования. При этом экстремальные значения достигаются при соотношении



Как вероятные можно рассматривать следующие возможности влияния механического воздействия при электролизе на формирование хрома:

- воздействие на зародыши кристаллов хрома в момент их зарождения, роста;
- воздействие на прикатодную пленку в части ее разрыхления, удаления продуктов электролиза, подвода свежего электролита, уменьшения диффузионного слоя.

Обобщая экспериментальные данные можно рекомендовать следующие параметры хромирования способом гальванохонингования:

температура электролита - 42-82°С

плотность тока - 30-900 А/дм²

соотношение $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ - 1/110 - 1/50

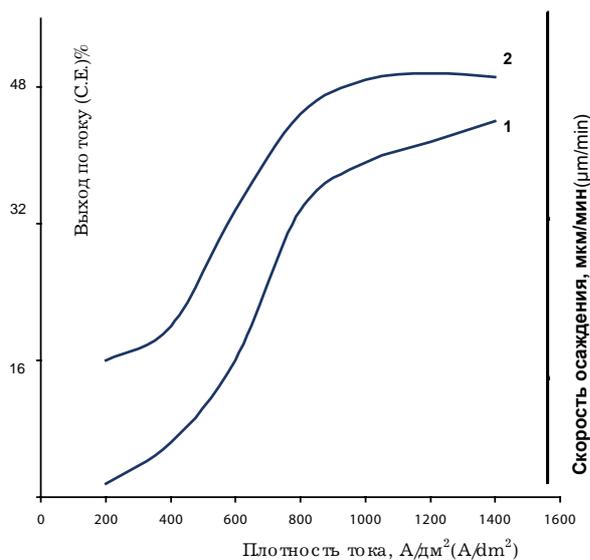


Рис.5. Зависимость скорости осаждения (1) и выхода по току хрома (2) от плотности тока. t 62°C. Давление хона 1100 г/см², скорость вращения 440 об/мин.

Fig. 5. Effect of current density on the deposition rate (1) and current efficiency (2); rotation speed 440 rev/min; hones pressure 1100 g/cm²

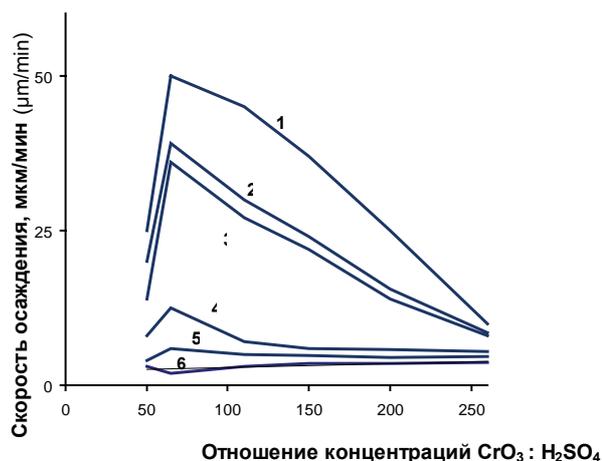


Рис.7. Зависимость скорости осаждения хрома от отношения концентраций CrO₃ : H₂SO₄, давление хонов 1100 г/см², t 62°C. Плотность тока, А/дм²: 1. - 1400; 2. - 1000; 3. - 800; 4. - 600; 5. - 400; 6. - 200.

Fig. 7. Effect of concentration ratio CrO₃:H₂SO₄ on deposition rate. Hones pressure 1100 g/cm²; t 62°C. Current density A/dm²: 1. - 1400; 2. - 1000; 3. - 800; 4. - 600; 5. - 400; 6. - 200

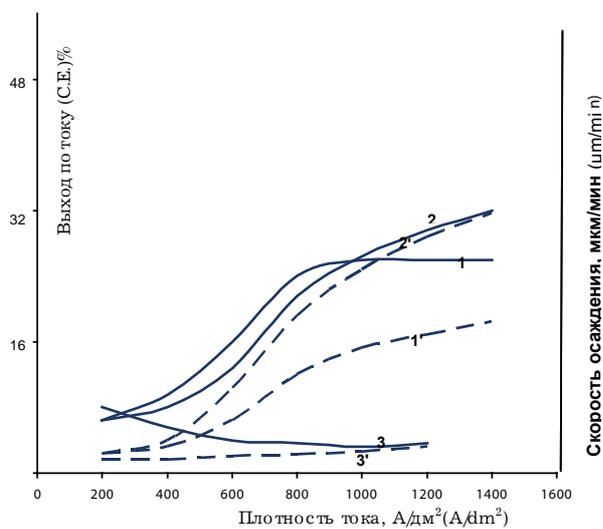


Рис.6. Зависимости выхода по току и скорости осаждения хрома от плотности тока. Отношение концентраций хромового ангидрида к серной кислоте. 1. - 52:1; 2. - 110:1; 3. - 266:1. 1, 2, 3 - выход по току. 1', 2', 3' - скорость осаждения. Давление хонов 1100 г/см².

Fig.6. Effect of current density on current efficiency and deposition rate at different chromic anhydride-to-suluric acid ratio: 1. - 52:1; 2. - 110:1; 3. - 266:1. 1, 2, 3. - current efficiency; 1', 2', 3'. - depositon rate. Hones pressure 1100 g/cm²

Эффект осаждения качественных зеркальных покрытий достигается при следующих дополнительных условиях электролиза:

- давление хонов - 400-1800 г/см²
- частота механического воздействия хонод - 0,1 - 800 раз/мин
- скорость протока электролита - 0,1 - 5,0 м/с
- материал хона - минералокерамика.

Список литературы

1. Биора Ди. Л., Вилькье И.В. Патент Великобритании №1448691, 1973 г
2. Кирк Дж. и др. Патент США №3256075, 1966 г
3. Эйснер С. Патент США №3619401, 1971 г
4. Эллис М.П., Оак Р., Гавассо Р. Дж. Патент США №3637469, 1972 г.

ООО «ГальваноХром»,
Санкт-Петербург, Россия
Galvanochrom Ltd, S.-Petersburg,
Russian Federation

Электродиализная очистка разбавленных растворов солей тяжелых металлов

Шишкина С.В., Дюков А.В., Михайлова И.Ю.

Изучен процесс электродиализного обессоливания разбавленных растворов солей аммония, цинка, меди и ртути. Показано, что в лабораторной ячейке, моделирующей фрагмент реального электродиализного аппарата, может быть достигнут уровень обессоливания не ниже 48 – 60% от исходной концентрации, а при использовании насадки анионообменной смолы в камерах обессоливания – 93–97%. Полученные данные могут быть использованы при расчете, конструировании и оптимизации режима функционирования реальных электродиализных аппаратов. Судя по полученным значениям уровня обессоливания, в реальном аппарате могут быть достигнуты концентрации ионных примесей, соответствующие требованиям, предъявляемым к воде для оборотного использования. Применение электродиализатора насадочного типа позволяет в необходимых случаях обеспечивать глубокую очистку от высокотоксичных ионных примесей (ионы ртути) и исключить опасность гидроксидообразования, характерную для растворов солей токсичных тяжёлых металлов.

Electrodialytic Purification of Diluted Solutions of the Salts of Heavy Metals

Shishkina S.V., Dukov A.V., Mikhailova I.Yu.

Water desalting processes for diluted solutions containing heavy metals salts (Table) produce purified water of technical grade with concentrations of heavy metal ions meeting the standards for recycled water for technical use. Laboratory type electrodialysator was used for experiments (Fig.1, 2), which simulated the duration of full-scale unit. It was shown that the lab-scale device can ensure the purifications of water to a state, when it may be used again, e.g. for rinsing (Fig.4) if a device of proper size is used. A required degree of a deep purification (e.g. the removal of traces of mercury) can be achieved, if the channels of the electrodialysator are filled with grains of ion-exchange resin (Fig.3).

Введение

В настоящее время экологическая опасность производств, использующих тяжёлые металлы и их соединения, является объектом пристального внимания природоохранных служб. Водный кодекс РФ с поправками от 4.12.2006 г. на основании статьи 44 Федерального закона от 3.06.2006 №73-ФЗ запрещает сброс любых сточных вод (даже очищенных) «в водные объекты, расположенные в границах зон, округов санитарной охраны источников питьевого хозяйственно-бытового водоснабжения ..., рыбоохранных зон» [1]. Эти ограничения касаются очень многих предприятий, имеющих вышеуказанное расположение, и ста-

Fig.4 illustrates that 97% removal of mercury can be achieved (Fig.4). However, limiting current density should not be exceeded, otherwise pH of the solution is changing (Fig.6). The use of the resin allows to avoid the alkalization of the solution leading to the precipitation of hydroxides of heavy metals in the channels (Fig.5, 6). Cell voltage depends on the degree of the desalting, the cations nature, buffering ability of the solution as well as on the presence of an ion-exchange filler in the channels (Fig.7). Increasing fluid flow decreases the cell voltage (Fig.8). The results obtained can be used in the designing of real equipment and for the optimizing their operation.

вят перед ними задачу создания схем оборотного водоснабжения. Наиболее часто применяемый в настоящее время для очистки сточных вод реагентный метод помимо твёрдых отходов (шламов) даёт «очищенную» воду, непригодную вследствие высокого солесодержания даже для технического использования внутри предприятия. При этом расходуется большое количество реагентов.

Мембранные методы, в частности электродиализ, доказали свою эффективность в процессах разделения смесей [2], а также обессоливания природных и технических вод [3,4]. Электродиализ и мембранный электролиз нашли применение для стабилизации состава растворов хромирова-

ния и травления [5], извлечения кадмия [6], цинка и аммония [7] из ванн улавливания. Это доказывает работоспособность ионообменных мембран в растворах, содержащих ионы токсичных тяжёлых металлов (ТТМ).

В настоящей работе изучена возможность применения метода электродиализа для очистки разбавленных сточных вод (концентрация солей ТТМ не более 0,02 н), содержащих ионы аммония, цинка, меди и ртути с целью получения из них воды, пригодной для повторного использования, например, в промывных операциях [8] или для внутризаводских технических нужд.

Методика экспериментов

Лабораторный электродиализатор (ЭД) (рис.1) представляет собой пакет чередующихся катионитовых и анионитовых мембран, разделённых рамками (рис. 2), изготовленными из фторопласта F4. Толщина рамки (2 мм) определяет межмембранное расстояние. Между мембранами помещается сепаратор из винипласта типа “просечка-вытяжка” (рис. 2) с расположением “вдоль потока” и толщиной 1мм, который служит для предупреждения соприкосновения соседних мембран и турбулизации потока электролита. Площадь рабочей поверхности мембран 18 см², длина каждого канала 60 мм, что обеспечивает турбулентный поток с полностью развитым профилем скоростей [9].

С целью предупреждения попадания продуктов электродных процессов из электродных камер (где циркулирует 0,1 М раствор Na₂SO₄) в рабочие, они разделены буферными камерами, в которых циркулирует исследуемый электролит. Катодная камера ограничена анионитовой мембраной, анодная – катионитовой, что исключает возможность выделения хлора на аноде и металла на катоде. Материал катода – нержавеющая сталь 12Х18Н9Т, анода – ОРТА. Весь пакет после сборки зажимается между двумя пластинами из оргстекла с помощью шпилек и проверяется на герметичность. Подача электролита одновременно во все рабочие камеры электродиализатора осуществляется снизу через штуцеры за счёт гидростатического давления. Скорость подачи регулируется зажимами на выходных шлангах.

Под действием электрического поля катионы движутся через катионитовые мембраны к катоду, анионы через анионитовые – к аноду. При достижении анионообменной мембраны катионы задерживаются, как и анионы – при достижении катионообменной мембраны. Таким образом, в одних камерах происходит концентрирование электролита, в других – обессоливание раствора. Описанная конструкция ЭД моделирует фрагмент промышленного аппарата [9,10].

В ЭД использовались отечественные гетерогенные ионообменные мембраны МК-40 и МА-40 (производитель – ОАО «Щекиноазот»). Мембра-

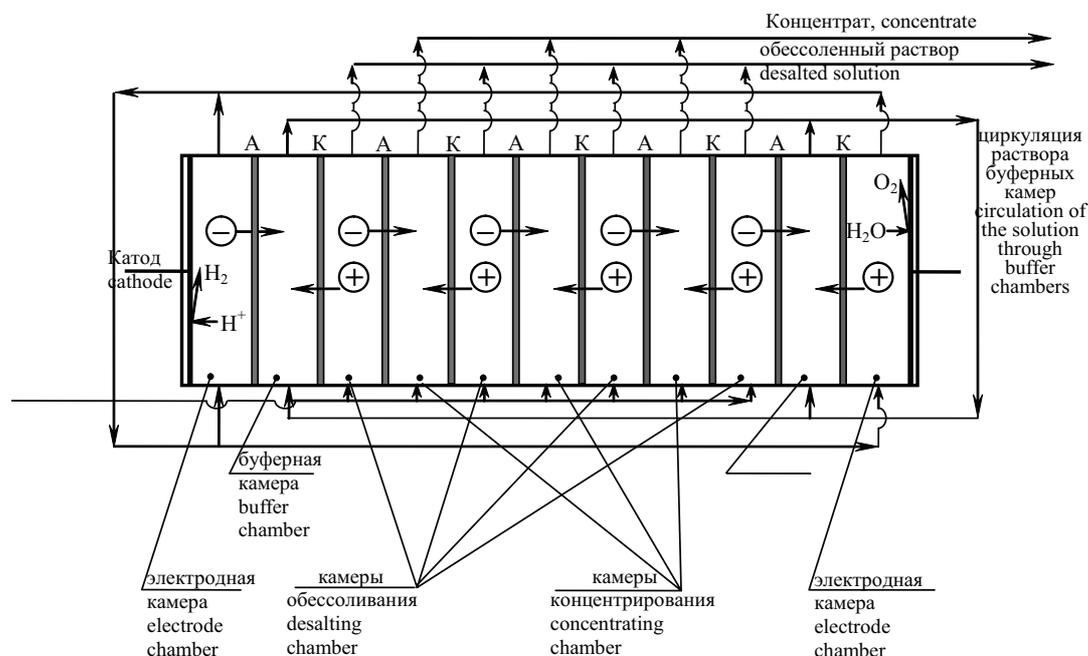


Рис.1. Принципиальная схема лабораторного электродиализатора:

А, К – анионообменные и катионообменные мембраны.

Fig.1. Principal flow-sheet for laboratory-scale electrodiализator: A, K –anion- and cation-exchange membranes

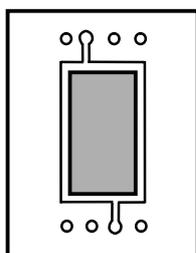


Рис. 2. Рамка лабораторного электродиализатора.
Fig.2. A frame of the laboratory-scale dialysator

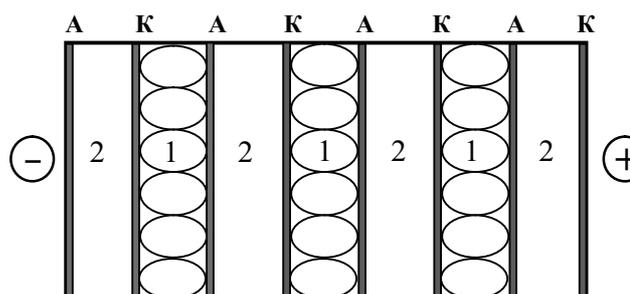


Рис.3. Схема насадочного электродиализатора:
1 – камеры обессоливания, заполненные анионооб-
менной смолой; 2 – камеры концентрирования; А,
К – анионо – и катионообменные мембраны.

Fig.3. Scheme of the packed electrodiализатора: 1. – packed
with anion-exchange resin desalting chambers; 2. – concen-
trating chambers; А, К – cationic and anionic membranes

ны приводились в рабочее состояние по методике [11], а перед сборкой ЭД 48 часов уравнивались с исследуемым раствором. В некоторых экспериментах межмембранное пространство камер обессоливания заполнялось гранулами анионообменной смолы АВ-17-8 (рис.3). Такой ЭД далее именуется насадочным.

Электродиализ каждого раствора при каждом значении плотности тока проводился в течение 6 часов в гальваностатическом режиме с использованием стабилизированного источника питания Б5-50. На вход обоих трактов подавался исходный раствор с объёмной скоростью 0,5 – 1,5 см³/мин. Каждые полчаса отбирались пробы раствора (3-4 см³), выходящего из трактов обессоливания и концентрирования, для анализа. Фиксировалось изменение концентрации, происходившее в результате однократного прохода раствора через соответствующий тракт. Результат считался окончательным, если выходная концентрация оставалась постоянной в течение 3-4 часов. Это

позволяло оценить стабильность протекания процесса и сбалансированность обессоливания и концентрирования. Напряжение измерялось высокоомным вольтметром ВР-11.

Измерение концентрации ионов ртути в растворах проводилось на атомно-адсорбционном спектрофотометре «Сатурн», ионов других ТТМ – комплексометрически, ионов хлора – меркуриметрически и аргентометрически, кислотности – рН-метром И-160М.

Обсуждение результатов

Электродиализу подвергались как растворы отдельных солей, так и более сложного состава, моделировавшие реальные сточные воды с гальванической линии аммиакатного цинкования и производства хлора и щелочи электролизом с ртутным катодом (таблица).

Таблица. Характеристики процесса электродиализного обессоливания.
Table. Characteristics of electrodiализного desalting process

Характеристика процесса Process characteristic	Состав растворов, н. Solution composition, N			
	NaCl, 0,085; HgCl ₂ , 0,001	ZnCl ₂ , 0,02	ZnCl ₂ , 0,02 NH ₄ Cl, 0,06	CuCl ₂ , 0,02
Исходное значение pH Initial pH	3,7 - 4,1	5,0 - 5,5	5,0 - 6,0	3,0 - 3,5
Предельный ток ЭД, А/дм ² Limiting current, A/dm ²	20	18	45	12
Выход по току, % Current efficiency, %	78,6(Cl ⁻) 4,2(Hg ²⁺)	39,6(Zn ²⁺)	22(Zn ²⁺) 68(NH ₄ ⁺)	60 (Cu ²⁺)
Напряжение ЭД Voltage	19	8	6	12
Удельный расход электро- энергии, кВт/м ² Specific power consumption, kwt/m ²	3,1	2,8	0,8	2,4

На рис.4 представлены зависимости относительной концентрации солей в растворах тракта обессоливания от относительной плотности тока (значения предельных токов ЭД, предварительно определённые в исследуемых растворах, приведены в таблице). Как видно из рис.4, достигаемое за один проход в тракте обессоливания экспериментального ЭД длиной 60 мм значение отношения $C/C_{нач.}$ составляет 0,48–0,60 в растворах хлоридов меди, цинка и в растворе, содержащем ионы цинка и аммония (кривые 2–4). Для раствора, содержащего хлориды натрия и ртути, оно составляет 0,20 и 0,40 соответственно. Простой расчёт с использованием этих данных показывает, что при увеличении длины каналов в 10 раз концентрации на выходе составят (г/л): по ионам меди 0,002; цинка 0,0013; ртути $6,6 \cdot 10^{-7}$. Эти значения являются ориентировочными, т.к. относятся к небольшой скорости протока в экспериментальном ЭД и получены без учёта изменения скорости массопереноса с уменьшением объёмной концентрации. Снижение концентрации в проточном ЭД является функцией силы тока (связанной с площадью мембраны) и длительности пребывания раствора в ЭД (связанной с высотой камеры обессоливания и скоростью протока) [9]. Необходимо оптимальное сочетание этих параметров.

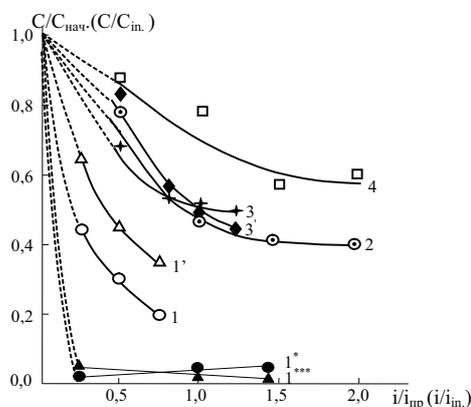


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации солей в камерах обессоливания от относительной плотности тока ЭД: 1.–NaCl, 1'.–HgCl₂ в растворе I; 1'', 1'''. –то же в насадочном ЭД; 2.–раствор II; 3.–ZnCl₂, 3'.–NH₄Cl в растворе III; 4.–раствор IV. Нумерация растворов соответствует их нумерации в таблице.

Fig.4. Dependence of relative salts concentration in desalting chambers on the relative current density: 1.– NaCl; 1' . – HgCl₂ in solution I; 1'', 1''' - same in packed dialysator; 2. – solution II; 3. – ZnCl₂; 3'. – NH₄Cl in solution III; 4. – solution IV. Solutions numbers are given in the Table

Вследствие очень высокой токсичности ртути (ПДК на 3-4 порядка ниже, чем для других ТТМ [12]) требуется более глубокое снижение её содержания. Известно [13], что анионообменная смола АВ-17-8 эффективно сорбирует ионы ртути из хлоридных растворов, где они существуют в составе комплексов HgCl₃⁻ и HgCl₄²⁻ [14]. В то же время химическая регенерация смолы после ионообменной очистки ртутьсодержащих растворов неэффективна и отработанная смола представляет собой трудноутилизируемый отход [13]. Введение гранул ионита в камеру обессоливания (рис.3) увеличивает поверхность массообмена [15], что значительно интенсифицирует процесс обессоливания. При этом в процессе разделения в насадочном ЭД смола регенерируется электрическим током [16] и постоянно находится в рабочем состоянии.

В ряде работ [15,17] показана возможность получения в насадочном ЭД деионизованной воды с электросопротивлением 2–3 МОм·см с достаточно высокой скоростью массопереноса. Как видно из рис.4, электродиализ раствора I в экспериментальном насадочном аппарате даёт значение отношения $C/C_{нач.}$ по ионам ртути 0,93, по хлориду натрия – 0,96.

Увеличение плотности тока интенсифицирует электродиализное обессоливание (рис.4), однако превышение предельного тока ЭД не приводит к росту эффективности процесса. Известно [2], что в области предельного тока ЭД вблизи границы мембрана–раствор увеличивается скорость реакции диссоциации воды и начинается транспорт продуктов этого процесса через мембраны, сопутствующий транспорту основных ионов (рис.5).

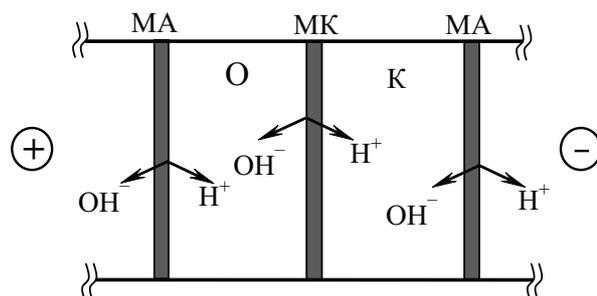


Рис. 5. Схема генерации ионов водорода и гидроксидов в каналах обессоливания и их транспорта через мембраны.
Fig.5. Formation of hydrogen and hydroxyl ions in desalting channels and their transport through membranes

При этом генерация ионов водорода или гидроксидов в объём раствора на границе с одной из

мембран часто идет более интенсивно, чем на границе с другой, т.к. предельные токи катионитовой и анионитовой мембран неодинаковы и в области предельного тока ЭД только одна из мембран находится в предельном состоянии [2]. Транспорт ионов водорода и гидроксила через мембраны приводит к снижению выхода по току процесса обессоливания.

Выход по току рассчитывался по уравнению:

$$BT = \Delta C \cdot V / K_{\text{Э}} \cdot I,$$

где ΔC – изменение концентрации раствора в тракте, г/л; V – объёмная скорость протока, л/час; $K_{\text{Э}}$ – электрохимический эквивалент соли, г/А·час; I – сила тока, А.

Результаты расчёта приведены в таблице.

Одновременно происходит изменение рН растворов в трактах обессоливания и концентрирования (рис.6). Существенное подщелачивание тракта обессоливания наблюдается в растворах I и II при электродиализе с трактами обессоливания, не содержащими гранул ионообменной смолы, и во всех растворах – подкисление тракта концентрирования. В наибольшей степени эти эффекты проявляются при плотностях тока, близких к предельному току ЭД и выше него. Во всех исследованных растворах предельный ток вольтамперной характеристики у катионообменной мембраны ниже, чем у анионообменной [7, 14], т.е. именно катионообменная мембрана ограничивает предельный ток ЭД и при электродиализе в большинстве случаев находится в предельном состоянии, поставляя в канал обессоливания ионы гидроксила (рис.6, кривые 1,2), а в канал концентрирования – ионы водорода (1', 2'). Однако в [18] показано, что ионы цинка(II) и меди(II) способны к комплексообразованию с функциональными группами мембраны МА-40, а согласно [19] образующиеся координационные центры обладают каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды. Усиленная вследствие этого генерация ионов водорода мембраной МА-40 приводит к подкислению обоих трактов ЭД (кривые 3, 3' и 4, 4').

Увеличение поверхности массообмена в канале обессоливания с насадкой (анионообменная мембрана + анионообменная смола) приводит к снижению локальной плотности тока при неизменной силе тока через аппарат, уменьшает интенсивность генерации ионов водорода и стабилизирует значения рН в каналах ЭД (кривые 5,5'). Аналогичным образом увеличивая поверхность катионообменника [2], можно снизить скорость генерации ионов OH^- . То есть, подбирая состав ионообменной насадки, можно регулировать рН обессоливаемого раствора, что особенно важно в

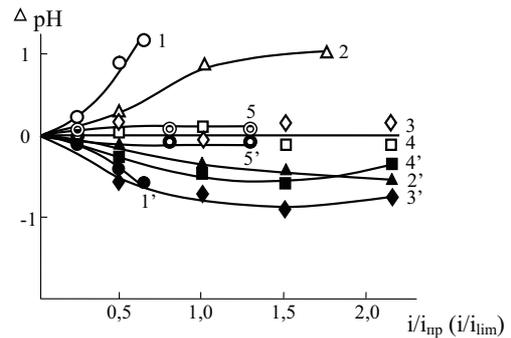


Рис. 6. Изменение значения рН в каналах обессоливания (1 - 5) и концентрирования (1' - 5') электродиализатора с увеличением плотности тока в растворах: 1, 1' - I; 2, 2' - II; 3, 3' - III; 4, 4' - IV; 5, 5' - I в ЭД с насадкой.

Fig. 6. Changes in pH values in desalting (1 to 5) and concentrating (1' to 5') chambers caused by increasing current density in the following solutions: 1, 1' - I; 2, 2' - II; 3, 3' - III; 4, 4' - IV; 5, 5' - I in packed cell

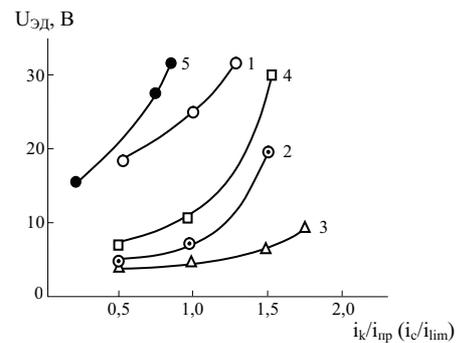


Рис. 7. Зависимость напряжения на ЭД от плотности тока в растворах: 1. -I; 2. -II; 3. -III; 4. -IV; 5. -I в насадочном ЭД

Fig.7. Cell voltage as a function of current density for the following solutions: 1. -I; 2. -II; 3. -III; 4. -IV; 5. -I in packed cell

случаях электродиализа растворов солей ТТМ, склонных к образованию труднорастворимых гидроксидов.

Во всех исследованных растворах с увеличением плотности тока наблюдается рост напряжения на ЭД. В растворе I он связан, по-видимому, с ростом сопротивления раствора в камерах обессоливания вследствие эффективного удаления из него ионов электролита (выход по току 89 %). Эффективность обессоливания в насадочном аппарате гораздо выше (рис.4), что позволяет ожидать гораздо более существенного по сравнению с безнасадочным (кривая 1, рис.7) роста напряжения, чем это наблюдается (кривая 5). Это объясняется присутствием в канале обессоливания ионообменной смолы, проводимость которой выше, чем у обессоленного раствора. Резкий рост напряжения в растворах II и IV при плотностях

тока выше предельной может быть связан с подщелачиванием в примембранном слое, гораздо более высоким, чем в объёме раствора [20], и пассивацией поверхности катионообменной мембраны труднорастворимыми гидроксидами меди и цинка. Осадки гидроксидов обнаруживались при разборке аппарата: на анионитовой мембране со стороны камеры концентрирования, на катионитовой – со стороны камеры обессоливания. Существенная буферность раствора III [7] исключает возможность гидроксидообразования и напряжение на ЭД растёт значительно медленнее; осадки на поверхности мембран отсутствуют.

Данные, представленные на рис. 4, 6, 7, получены при скорости протока раствора в трактах $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Увеличение скорости протока (рис. 8) способствует снижению напряжения на ЭД, т.к. при этом уменьшаются время пребывания раствора в тракте и уровень обессоливания.

В таблице приведены значения удельного расхода электроэнергии на деминерализацию, рассчитанные для условий «мягкого» токового режима ($i_{\text{раб.}} = 0.5 i_{\text{пр.}}$).

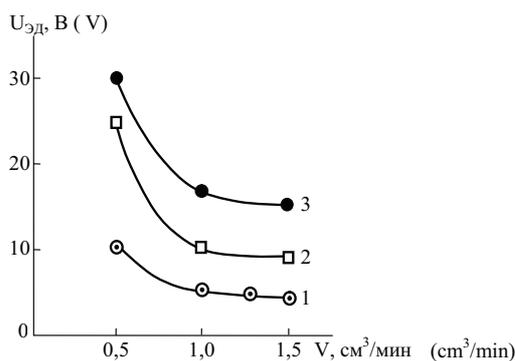


Рис. 8. Зависимость напряжения на электродиализаторе от скорости протока в камерах обессоливания при плотности тока $1,25 \text{ мА}/\text{см}^2$ и скорости протока в камере концентрирования $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. в растворах: 1.–III; 2.–IV; 3.–I.

Fig. 8. Cell voltage as a function of flow rate in desalting chambers at following current densities $1,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and fluid flow in the concentrating chamber $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ in solutions: 1 – III; 2. – IV; 3. – I

Полученные экспериментальные результаты (степень обессоливания, выход по току, напряжение на ЭД) могут быть использованы для расчётов, конструирования и оптимизации условий функционирования реальных электродиализных аппаратов, предназначенных для очистки сточных вод, содержащих соединения ТТМ. В основе таких расчётов лежит подход, разработанный в [21], при котором «длинная» камера рассматривается как ряд последовательно соединённых «коротких» камер (метод компартментации). Свойства «корот-

кой» камеры изучают экспериментально, и на основе полученных данных, задаваясь необходимой конечной степенью обессоливания, рассчитывают параметры «длинной» камеры.

Выводы:

1. Электродиализ может быть использован как эффективный безреагентный метод очистки разбавленных растворов, содержащих соединения токсичных тяжёлых металлов. Путём оптимизации габаритов аппарата, скорости протока и рабочей плотности тока может быть достигнут уровень обессоливания, обеспечивающий выполнение требований, предъявляемых к воде для оборотного использования.

2. В аппаратах с камерами обессоливания, не содержащими гранул ионообменной смолы, нежелательно применять рабочие плотности тока, превышающие предельный ток электродиализатора.

3. Применение электродиализатора насадочного типа позволяет в необходимых случаях обеспечивать глубокую очистку от высокотоксичных ионных примесей (ионы ртути), исключая опасность гидроксидообразования, характерную для растворов солей ТТМ.

Литература

1. Поправки в Водный кодекс РФ от 4.12.2006 г. на основании статьи 44 Федерального закона от 3.06.2006 №73-ФЗ.
2. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. Мембраны. – 1999. – №4. – С.4.
3. Morkovac V., Heller H./Plant and Surface Finish. – 1982. – 69, №1. – P.84
4. Jelinek S. Galvanotechnik. – 1981. – 28, №10. – P.1076
5. Itoi Shigeru. Desalination. – 1999. – 28, №3. – P.383.
6. Тураев Д.Ю., Сироткин В.И., Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – 9, №2. – С.45.
7. Шишкина С.В., Масленикова И.Ю. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – 6, №3. – С.41.
8. ГОСТ 9.314-90 Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования.
9. Юстратов В.П., Павский В.А., Краснова Т.А. Моделирование электромембранных процессов. Кемеровский институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2004. – 194 с.
10. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электро-мембранное разделение смесей. – Киев: Наук. думка, 1992. – 183 с.

11. ГОСТ 17553 – 72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. –М.: Изд. стандартов. 1972.
12. ГН 2.1.5.1315–03 ПДК химических веществ в воде объектов хозяйственного культурно-бытового назначения.
13. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. –Л.: «Химия», 1983.–293 с.
14. Дюков А.В., Шишкина С.В., Желудков А.Н. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Российская конференция с международным участием. Тезисы докладов.–Туапсе.-2006.–С.72.
15. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Исаев Н.И. Журн. прикл. химии.–1973.–46,№12.–С.2659.
16. Заболоцкий В.И., Грабовский А.Я., Шельдешов Н.В. Совершенствование технологии гальванических покрытий. X Всероссийское совещание. Тезисы докладов.–Киров.-1997.-С.16.
17. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Istoshin A.G. Desalination.–1996.–108.–P.179.
18. Шишкина С.В., Печенкина Е.С., Дюков А.В.Электрохимия. –2007. –42,№12.–С.1457 Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Ганыч В.В.Электрохимия. –1994.-30,№12.–С.1458. Шишкина С.В., Ковязина Л.И., Масленикова И.Ю., Печенкина Е.С.Электрохимия.–2002 .–38, №8. –С.998.
19. Zabolotsky V.I., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V.,Nikonenko V.V. Desalination.–1996.–107.– P.245.

Вятский Государственный ун-т,
Киров, Россия
Vyatka State University, Kirov, Russia

Исследование устойчивости нерастворимого диоксидсвинцового титанового анода в процессе регенерации раствора осветления цинкового и кадмиевого покрытий методом мембранного электролиза

Тураев Д.Ю.

Предложен новый нерастворимый диоксидсвинцовый титановый анод, длительно устойчиво работающий в хромовокислых растворах (CrVI), содержащих азотную кислоту. Данный анод использован для регенерации методом мембранного электролиза раствора осветления как цинкового, так и кадмиевого покрытий, содержащего хромовый ангидрид, азотную и серную кислоты. Устойчивость диоксидсвинцового титанового анода также проверена при более жестких условиях – при его использовании в качестве нерастворимого анода в свежем растворе осветления цинка и кадмия в течение длительного электролиза (свыше 200 ч).

Membrane Electrolysis in Regeneration Zinc and Cadmium Etching Solution Turaev D.Yu.

New insoluble anodic material for the regeneration processes of the solutions and electrolytes based on hexavalent chromium compounds, contained nitric acid and sulfuric acid is suggested. This insoluble anode is used for the regeneration process of etching and pickling solution, containing chromic anhydride, nitric and sulfuric acids, for zinc and cadmium coatings by a method of membrane electrolysis. Electrochemical stability of the insoluble anodic material consists of layer lead dioxide on titanium base is shown in course of long period electrolysis of spent and fresh bright-dip solution based on chromic, sulfuric acid and nitric acid.

The dependence of concentration metal cations in the anolyte by quantity of hours passed at different anode current density in spent bright-dip

solution (solution #1) is shown on Fig. 1. The concentration of lead cations is any more than 0.005 g/l. When the anode current density is reached 15 A/dm² the concentration of lead cations is increased up to 0.008 g/l. In this case the removal rate lead cations is any more than 0.00045 g/hr. The concentration of titanium compounds is increased in two times, but it is not influence on the operation of the insoluble anode.

In the fresh bright-dip solution (solution #2) the insoluble titanium-lead dioxide anode has a good electrochemical resistance for a long time electrolysis (from above 200 hours). The concentration of lead cations (see Table #1) is very small (less 0.014 g/l) and it is not increased in the course of electrolysis.

Введение

Применение растворов осветления цинкового или кадмиевого гальванических покрытий вызвано необходимостью получения гладкой, блестящей поверхности перед последующей пассивацией. В состав растворов осветления входит хромовый ангидрид, азотная и серная кислоты, которые в процессе осветления расходуются. Одновременно в растворе накапливаются катионы цинка, кадмия, меди (из-за травления подвесоч-

ных приспособлений, изготовленных из меди или латуни), железа (растворение случайно упавших мелких деталей) и трехвалентного хрома согласно уравнению реакции (1). Всё это отрицательно сказывается на работоспособности раствора (ухудшается как качество обработанной поверхности, так и качество пассивной пленки при проведении процесса последующего пассивирования).

$3Me + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} = 3Me^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (1),
(где Me - Cd, Zn или Cu; Fe реагирует аналогично и образует Fe³⁺).

Корректировка раствора по основным компонентам приводит только к временному улучшению. Переработка раствора реагентным способом приводит к образованию твердых отходов, содержащих примеси катионов цинка и токсичных катионов кадмия [1].

Отработанный раствор осветления, содержащий соединения Cr(VI) и катионы водорода, обладает сильными окислительными свойствами. Поэтому, при применении ионообменного метода для извлечения катионов цинка, кадмия и трехвалентного хрома требуется использование дорогих химически стойких катионообменных смол. Кроме того, отработанную катионообменную смолу необходимо регенерировать для повторного использования, что приводит к получению большого объема раствора, содержащего токсичные соединения в относительно небольшой концентрации, которые необходимо обезвреживать.

Существует метод регенерации отработанного раствора осветления, который лишен недостатков, присущих реагентному и ионообменному методам. Этим методом является мембранный электролиз, основы которого разработаны проф. Кругликовым С.С. [2]. Для его применения необходимо использовать химически стойкую катионообменную мембрану и нерастворимый анод. Химически стойкие перфторированные катионообменные мембраны типа "Нафлон" известны и нашли широкое применение в промышленности [3].

Проблема выбора химически стойкого нерастворимого анодного материала стоит более остро, так как наиболее химически стойкие анодные материалы, такие как диоксид свинца на свинцовом электроде, платинированный титан и платинированный ниобий в присутствии в растворе азотной кислоты со временем приходят в негодность. Выходу из строя данных анодных материалов способствует также наличие хлорид-ионов, которые попадают в раствор осветления, если его готовят и корректируют, используя водопроводную воду. Разрушение платинированного титана или ниобия идет за счет разрушения тонкого напыленного слоя платины и/или титановой основы.

Имеются публикации, в которых предлагается использовать аноды, имеющие рабочий слой, состоящий из диоксида свинца, нанесенного на токопроводящую подложку. Например, для регенерации отработанного раствора пассивирования меди, содержащего 100 г/л CrO_3 , 10-15 г/л катионов Cr^{3+} , 20 г/л H_2SO_4 и 20 г/л HNO_3 , в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной МК-40 при анодной плотности тока до 4,5 А/дм² предложено использовать титановый анод, покрытый слоем диоксида свинца [4]. При более высоких анодных плотностях тока работоспособность

анодов не исследовалась. По данным авторов, время эксплуатации нерастворимого анода не превышает 16 часов. Авторы [4] не привели какую-либо информацию о возможном разрушении нерастворимого анода за это время. Следует отметить, что концентрация азотной кислоты в некоторых других растворах, например, в растворе осветления цинка и кадмия, иногда достигает 50-70 г/л. При такой концентрации азотной кислоты поведение диоксидсвинцового титанового анода не исследовалось.

При работе анода возможно увеличение толщины оксидной пленки на поверхности титановой основы и возрастание переходного сопротивления на границе титан-диоксид свинца. Для предотвращения этого явления рекомендуют перед электроосаждением диоксида свинца наносить на титан тонкий слой благородных металлов или их оксидов, графита, смеси оксидов олова или сурьмы [5]. Получение и сравнение работоспособности диоксид-свинцовых титановых анодов при толщине диоксида свинца до 0,35 мм без и с подслоем из оксидов олова и сурьмы в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах при анодной плотности тока 1,5 А/дм² и причины возрастания переходного сопротивления на границе диоксид-свинца - титан приведены в [6]. Приведенные выше данные указывают на возможность использования диоксидсвинцового титанового анода в растворах, содержащих азотную кислоту.

Цель настоящей работы – определение устойчивости диоксидсвинцового титанового анода в процессе извлечения катионов металлов методом мембранного электролиза из отработанного раствора осветления при анодной плотности тока от 1,5 до 15 А/дм², а также в свежем растворе осветления в течение длительного электролиза при анодной плотности тока 5,8 А/дм².

Методика экспериментов

В качестве объекта исследования был использован отработанный раствор осветления цинка и кадмия (раствор №1), содержащий, г/л: CrO_3 106, H_2SO_4 6,17, HNO_3 25,3, 0,19 г/л Cl^- , Zn^{2+} 10,7, Cd^{2+} 5,2, Fe^{3+} 0,65, Cu^{2+} 1,20. Исследовали также свежий раствор осветления цинка и кадмия (раствор №2) состава, в г/л: CrO_3 132,6, H_2SO_4 9,0, HNO_3 60,0. Эксперименты с раствором № 1 проводили в двухкамерной ячейке с перфторированной катионообменной мембраной типа "Nafion". В качестве католита использовали 1,0 М раствор H_2SO_4 , анолита - раствор осветления (раствор № 1). Начальный объем раствора в катодном пространстве равен 0,06 л, в анодном - 0,6 л. Рабочая площадь мембраны - 35 см², катода из титана - 70 см², нерастворимого диоксидсвинцового титанового анода - 34 см². Проверку работоспособности

диоксидсвинцового титанового анода в отработанном растворе осветления осуществляли при различных анодных плотностях тока, для чего изменяли силу постоянного тока, пропускаемого через ячейку от 0,5 до 5 А, при этом напряжение на ячейке изменялось от 3,2 до 11 В. Ячейка охлаждалась холодной водой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Исследование устойчивости диоксидсвинцового титанового анода при проведении экспериментов с отработанным раствором осветления

Исследования проводились следующим образом. В анодное пространство двухкамерной ячейки заливали анолит – отработанный раствор осветления, в катодное – 1,0 М раствор серной кислоты. Разово залитые в ячейку катодит и анолит использовались на протяжении всего эксперимента в целом (опыт с 1-го по 8-ой). Каждый опыт проводили при соответствующей катодной и анодной плотности тока.

Проверка устойчивости диоксидсвинцового титанового анода при проведении экспериментов с отработанным раствором осветления (раствор №1) заключается в определении концентрации свинца и титана в анолите в конце каждого опыта (с 1-го по 8-й) и представлена на рис. 1.

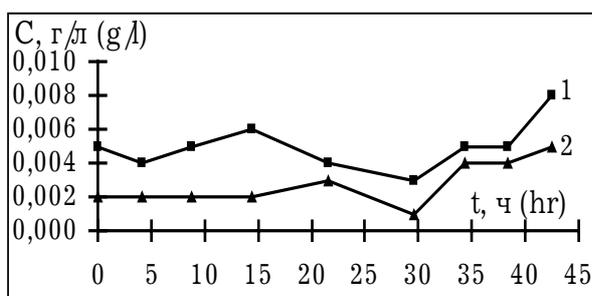


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации катионов металлов в анолите от времени электролиза при различной анодной плотности тока.

1. - Pb²⁺, 2. - Ti⁴⁺. От 0 до 4,13 ч - 1,47 А/дм² (опыт 1), от 4,13 до 29,5 ч - 2,94 А/дм² (опыт 2-5), от 29,5 до 38,4 ч - 5,85 А/дм² (опыт 6-7), от 38,4 до 42,4 ч - 14,7 А/дм² (опыт 8).

Fig. 1. The dependence of concentration metal cations in the anolyte by quantity of hours passed at different anode current density. 1. - Pb²⁺, 2. - Ti⁴⁺. From 0 to 4,13 hr - 1,47 А/dm², from 4,13 to 29,5 hr - 2,94 А/dm², from 29,5 to 38,4 hr - 5,85 А/dm², from 38,4 to 42,4 hr - 14,7 А/dm²

В процессе электролиза к концу эксперимента концентрация катионов свинца в анолите возрастает (рис. 1, кр. 1). Это можно объяснить значительным увеличением к концу всего эксперимента анодной плотности тока (~15 А/дм²), концентрации азотной кислоты (~50 г/л) и температуры (~47°C). Однако, следует отметить, что концентрация катионов Pb²⁺ за все время эксперимента не превышает 0,01 г/л. Эта концентрация меньше той, которая образуется при растворении PbSO₄, т.к. согласно ПП_{PbSO₄} рост концентрации катионов Pb²⁺ в анолите ограничен присутствием в растворе избытка анионов SO₄²⁻ в силу выполнения равенства ПП_{PbSO₄} = [Pb²⁺]x[SO₄²⁻] = const = 1,6x10⁻⁸ и возможности миграции катионов Pb²⁺ в катодит наряду совместно со всеми другими катионами. Также следует отметить, что концентрация катионов свинца менее 0,01 мг/л, что составляет ~0,01 % от концентрации хромового ангидрида. Такое содержание свинца может содержаться в химкатах, используемых в промышленности.

Устойчивость основы диоксидсвинцового титанового электрода показана на кривой 2 (рис. 1). Отсутствие шламообразования и низкая концентрация катионов свинца (менее 0,01 г/л, т.е. ниже ПП_{PbSO₄}) обнаруженная в конце эксперимента в анолите – отработанным растворе осветления указывает на возможность использования данного анодного материала для регенерации производственных растворов.

2. Исследование устойчивости диоксидсвинцового титанового анода при проведении экспериментов со свежим раствором осветления

При длительном извлечении катионов металлов из отработанного раствора осветления методом мембранного электролиза раствор осветления по концентрации основных компонентов практически приближается к свежеприготовленному раствору осветления, в котором концентрация азотной кислоты лежит в пределах 50-70 г/л. В этом случае необходимо определить будет ли происходить разрушение диоксидсвинцового титанового анода при длительном проведении электролиза. С этой целью дальнейшая проверка устойчивости диоксидсвинцового анода производилась аналогично предыдущим экспериментам (в той же двухкамерной ячейке), однако, в качестве анолита использовали свежий (т.е. не содержащий катионов металлов) раствор осветления цинка и кадмия (раствор №2). Электролиз проводили при постоянной силе тока 1,99 А (i_{ан} 5,80 А/дм²), U_{яч.} 3,7-5,3 В. Результаты по проверке устойчивости данного анодного материала приведены в табл. 1.

Таблица 1. Проверка устойчивости диоксидсвинцового титанового анода в свежем растворе осветления цинка и кадмия (раствор №2).

Table 1. The stability test of lead dioxide titanium insoluble anode in fresh zinc and cadmium etching solution (solution #2)

Время электролиза Time of electrolysis	107 ч (hr)	212 ч (hr)
Компоненты Components	Концентрация в анолите, мг/л Concentration in anolyte (mg/l)	
Pb ²⁺	13,6	12,7
Ti ⁴⁺	16,4	15,9

Как видно из данных, представленных в таблице 1, концентрация катионов Pb²⁺ не превышает 14 мг/л, что несколько больше, чем для аналогичных исследований, проведенных с раствором №1. Это можно объяснить более высокой концентрацией азотной кислоты в растворе №2. Как и при исследовании устойчивости анода в отработанном растворе осветления концентрация катионов свинца в свежем растворе осветления меньше концентрации катионов свинца, рассчитанной по PP_{PbSO_4} , благодаря наличию избытка сульфат-ионов. В экспериментах с раствором №2 также не отмечено каких-либо признаков разрушения (шламообразования) диоксидсвинцового титанового анода. Отсутствие шламообразования является положительным моментом и говорит о хорошей устойчивости диоксидсвинцового титанового анода, по сравнению, например, со свинцовым анодом, покрытым слоем диоксида свинца. Последний интенсивно разрушается при его использовании в хромовокислых растворах, содержащих азотную кислоту за счет шламообразования.

При суммировании времени эксплуатации диоксидсвинцового анода в растворах №1 и №2 полученное значение составило более 250 часов, что намного больше, чем время, затраченное авторами [4]. Полученная величина времени эксплуатации (более 250 часов) предполагает возможность использования диоксидсвинцового титанового анода в гальваническом производстве.

Выводы

1. Диоксидсвинцовый титановый анод может использоваться в растворах осветления цинка и кадмия, содержащих до 60 г/л азотной кислоты.

2. При использовании диоксидсвинцового титанового анода концентрация катионов свинца, обнаруженных в растворах осветления, весьма мала и не превышает рассчитанное значение для катионов свинца по произведению растворимости сульфата свинца. Следовательно, практически не происходит вторичного загрязнения обрабатываемых растворов соединениями свинца.

Литература

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. - М.: "Глобус". 2002. -352 с.
2. Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности, -2003. -11, №4. -С.544 2004. -12, №11. -С.62; 2004. -12, №2. -С.47.
3. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. - М.: Химия, 1989. - 240 с.
4. Гурина С.Г., Савич Ж.Д., Жарский И.М., Бершевиц О.А. Гальванотехника и обработка поверхности. -1993 г. - 2, №4, - С. 80.
5. Прикладная электрохимия. Под ред. А.П. Томилова, М. -1984. -520 с.
6. Борисова Т.Ф., Николаев В.П., Кичигин В.И. Гальванотехника и обработка поверхности. -1996, -4, №3. -С. 44.

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

Дискуссия

I. О распределении тока и металла при хромировании поршневых колец

В 1-м номере журнала «Гальванотехника и обработка поверхности» за 2008 г. опубликована статья «Влияние электрического сопротивления элементов оснастки и деталей на распределение тока при хромировании поршневых колец» (Андреев И.Н., Зотеев К.А., Окулов В.В.)

В редакцию поступили замечания от проф. Кругликова С.С. к этой статье, которые были направлены проф. Андрееву И.Н. От Андреева И.Н. и Окулова В.В. поступил ответ на замечания, комментарии к которому еще раз поступили от проф. Кругликова С.С. В редакцию поступило также письмо из ОАО «Мотордеталь» (Кострома), где хромируют поршневые кольца для грузовых автомобилей и с/х техники.

Поскольку проблема равномерного распределения тока и металла при нанесении гальванических покрытий и, в особенности при хромировании, чрезвычайно актуальна, считаем целесообразным эту дискуссию опубликовать полностью, а также привести некоторые практические данные, полученные в ОАО «Мотордеталь».

*Гл. редактор журнала
проф. Кудрявцев В.Н.*

Замечания Кругликова С.С. к статье Андреева И.Н.

Обычно электрическое сопротивление проводников первого рода (всех металлических частей электрической цепи) является пренебрежимо малой величиной по сравнению с сопротивлением других элементов электрохимической цепи (сопротивлением электролита и сопротивлением на границе электролит-металл, называемым авторами поляризационным сопротивлением, R_n).

Учет влияния электрического сопротивления проводников первого рода на распределение тока и осажденного металла необходим только при неправильном выборе конструкции и материала оснастки, а также при нанесении покрытий на объекты, где электрическое сопротивление металлических частей не является пренебрежимо малой величиной по сравнению с сопротивлением электролита и на границе электролит-металл. Примерами, где необходимо учитывать влияние электрического сопротивления проводников первого рода являются нанесение гальванических

покрытий на диэлектрики и предварительное формирование на их поверхности тонкой проводящей пленки, а также покрытие тонкой проволоки.

Выбранный авторами объект – процесс хромирования поршневых колец, судя по приведенным в статье экспериментальным данным (рис.3), можно рассматривать как пример неудачного конструкторского решения. Об этом свидетельствует относительно небольшое, но все же заметное завышение толщины хромового покрытия в положительном направлении в средней (но отнюдь не в концевой части пачки колец).

Что же касается сильно завышенной толщины покрытия у верхних и нижних колец, то это объясняется исключительно влиянием неравномерности первичного распределения, обусловленного омическим сопротивлением раствора. К сожалению, эквивалентная схема, использованная авторами (рис.6) вообще игнорирует роль этого фактора, хотя именно он, а отнюдь не поляризационное сопротивление, R_n , вносит решающий вклад во вторичное (фактическое) распределение тока.

Для улучшения равномерности распределения хромового покрытия на поршневых кольцах в рассматриваемой конкретной системе, разумеется, было бы полезно понизить электрическое сопротивление элементов оснастки. Однако в первую очередь можно рекомендовать внести такие изменения в геометрические параметры системы, которые позволили бы «отвлечь» электрический ток от колец, расположенных в верхней и нижней частях оправки.

В то же время публикацию статьи Андреева И.Н. и др. считаю полезной, т.к. в ней справедливо подчеркивается необходимость обращать внимание на правильный выбор конструкции и материала оснастки при нанесении гальванических покрытий.

С.С.Кругликов

Ответ Андреева И.Н. и Окулова В.В. на замечания Кругликова С.С.

Авторы статьи, послужившей поводом для дискуссии, весьма признательны Сергею Сергеевичу Кругликову за то, что он разделяет идею о необходимости обращать внимание на правильный выбор конструкции и материала оснастки

при проектировании операций нанесения гальванических покрытий, а также за то, что именно в нашей статье он нашел повод для дискуссии по вопросу о факторах, влияющих на равномерность гальванических покрытий.

Наша позиция состоит в том, что учет влияния электрического сопротивления проводников первого рода на распределение тока и осажденного металла при разработке гальванической оснастки необходим всегда, если мы стремимся к оптимальному выбору конструкции. Этим принципом приходится пользоваться тем чаще, чем больше масштабы рассматриваемого процесса (больше размеры подвески, больше на ней деталей, больше объем заказа) и выше его интенсивность (плотность тока). И примеры, приведенные С. С. Кругликовым, являются иллюстрацией этого принципа: при малых плотностях тока можно «заращивать» тонким слоем непроводящую деталь, или покрывать тонкую проволоку.

Для иллюстрации идеи о необходимости развития взгляда на проблему распределения тока, отличного от первичного, основанного на рассмотрении только факторов, влияющих на распределение тока в электролите, взгляда, основанного на учете и факторов, влияющих на распределение тока внутри металлической части электрохимической системы, мы старались подобрать такой объект, который был основой массового производства, и длительное время привлекал внимание специалистов. К таким объектам, безусловно, относится процесс хромирования поршневых колец [1,2], в совершенствовании которого участвовали многие фирмы, что является гарантией его предельной «отработанности». Специальные исследования, проведенные на ВАЗе [3], показали, что конструктивные решения по оснастке, применяемые в производстве, и технологический регламент их использования, позволяют получать качественные покрытия, толщина которых укладывается в заданные допуски.

Естественно, что применяемое приспособление (оправка), на котором располагают две пачки одновременно хромируемых колец, размещается в ячейке для хромирования так, чтобы ... «отвлечь» электрический ток от колец, расположенных в верхней и нижней частях оправки. В ячейке хромирования, которая используется в ванне хромирования колец в установке фирмы Riken, размеры и взаимное расположение оправки и анодов обеспечивают почти идеальное распределение тока на кольцах при хромировании (если не считаться с фактором, который мы и рассматриваем в своей статье). Чтобы подтвердить это приведем результаты расчета вторичного (не первичного) распределения тока в рассматриваемой ячейке

(для расчета использовался пакет Cell-Design L-Chem Inc. в D-версии). Приведенная на рис. 1 картинка представляет собой картинку типичного электрического поля в электролите в случае двух коаксиальных цилиндров. (Именно так следует рассматривать круглую оправку с кольцами и систему анодов, расположенных в ячейке для хромирования по окружности вокруг оправки). Краевой эффект, конечно, есть, но настолько имеет малое отношение к распределению тока на кольцах, что можно считать, что в районе колец распределение тока, определяемое сопротивлением электролита, идеально равномерно. Повышенная плотность тока, которую можно видеть на эпюрах, приходится на элементы оправки выше и ниже пачек колец, а не на сами кольца. Это и есть реализация того, что рекомендует Сергей Сергеевич: «отвлечь» электрический ток от колец. Возможно, уместно здесь обратить внимание на то, что верхняя и нижняя части оправки, принимая на себя «концентрированные потоки силовых линий», выполняют роль проводящих экранов, так популярных в проектировании оправок для хромирования [4].

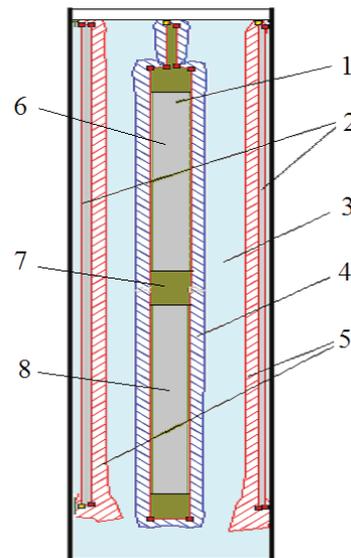


Рис. 1. Схема взаимного расположения оправки (1) и анодов (2) в рабочей ячейке ванны хромирования и расчетные эпюры распределения тока по поверхности (с учетом сопротивления электролита (3) и поляризации электродов) оправки (4) с кольцами и на анодах (5) при хромировании. Размеры и взаимное расположение оправки и анодов почти точно воспроизводят размеры ячейки на установке Riken: погруженная часть анодов 845 мм, а оправки 876 мм 6 и 8- места размещения верхней и нижней пачек колец, 7- средний контакт оправки с пачками колец

Можно было бы еще рассмотреть как учитывается влияние газонаполнения, которое должно приводить к возрастанию сопротивления электролита по мере перемещения снизу вверх. Для хромирования это особенно важно иметь в виду, так как на катоде выделяется много водорода, а на аноде, большая часть тока также расходуется на выделение газа (кислорода) [5].

Напомним в связи с этим, что аноды эллипсоидального сечения расположены в ячейке по окружности, но расстояния между ними значительны, и поток электролита, поднимаемый газом, растекается между анодами, что и позволяет в значительной мере исключить влияние газонаполнения на распределение тока (это еще один повод восхищаться мудростью разработчиков (рассматриваемого нами в статье) способа хромирования, которые нашли такое удачное конструктивное решение). Неидеальность распределения хромового покрытия на кольцах, которую мы заметили при анализе экспериментальных результатов и обсуждаем в своей статье, обусловлена, прежде всего, влиянием сопротивлений на пути тока от крюка оправки до внешней границы двойного электрического слоя в электролите хромирования. Эквивалентная электрическая схема построена нами для учета именно этого обстоятельства. При приближенных расчетах, вероятно, можно принять условие эквипотенциальности со стороны электролита, которое отражено на эквивалентной схеме.

Особенно важным аргументом в пользу влияния сопротивления колец и контактов между ними является сопоставление экспериментальных данных, относящихся к хромированию компрессионных и маслосъемных колец. При этом число контактов между кольцами в этих случаях отличается в два раза. Такой подход позволяет произвести оценку контактных сопротивлений между кольцами на основе экспериментально полученных характеристик распределения толщины покрытия на кольцах. При этом в качестве инструмента идентификации можно использовать математическое моделирование для приближения параметров модели к экспериментальным данным, приведенным, в частности, на рис.2. Методом последовательного приближения мы получили следующие данные: сопротивление верхней токопроводящей плашки – 175 мкОм, средней – 125 мкОм, нижней – 50 мкОм, сопротивление между блоками колец – 40 мкОм. Это означает, что сумма сопротивления тела поршневого кольца и контактного сопротивления между кольцами имеет значение порядка 4–5 мкОм [6].



Рис.2. 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

В заключение мы приносим свою признательность редактору журнала Владимиру Николаевичу Кудрявцеву за возможность более полно представить свою позицию, а Сергея Сергеевича Кругликова благодарим за инициирование откровеннейшей дискуссии.

Литература

1. Андреев И.Н., Окулов В.В., Усова Л.Ф., Зильберштейн И.Л. Технологическая точность процесса хромирования поршневых колец. Прикладная электрохимия. Казань. КХТИ. 1987.
2. Андреев И.Н., Окулов В.В., Усова Л.Ф., Зильберштейн И.Л. Особенности распределения тока на микрорельефе при хромировании поршневых колец. Проблемы защиты металлов от коррозии. Казань. КХТИ. 1987.
3. Азизбекян В.Г., Усова Л.Ф., Зильберштейн И.Л. Поверхностная обработка поршневых колец. Обзорная информация. Тольятти. 1989. 60 с.
4. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. - Справочник. Т.1, с.119.
5. Каданер Л.И. Равномерность гальванических покрытий. Харьков. Изд. Харьковского университета, 1960, 414 с.
6. Андреев И.Н., Зотеев К.А., Окулов В.В. Сб. Покрытия и обработка поверхности. 5-я международная конференция. М., 2008г., с. 9.

И.Н.Андреев, В.В.Окулов

**Комментарий С.С.Кругликова к ответу
Андреева И.Н.**

Подводя итог дискуссии по статье «Влияние электрического сопротивления элементов оснастки и деталей на распределение тока при хромировании поршневых колец» (авторы Андреев И.Н., Зотеев К.А., Окулов В.В.), считаю необходимым подчеркнуть, что выбранный авторами объект – процесс хромирования – характеризуется практически идеальным совпадением первичного и вторичного распределения тока в электролитической ячейке (гальванической ванне), которая состоит из последовательно включенных сопротивлений: проводников I рода (металлы), проводника II рода (электролит), а также контактов между проводниками I рода. Чтобы обеспечить равномерное распределение тока на определенных участках катодной поверхности необходимо выполнить следующие условия:

(а) сопротивление проводников I рода (металлов) и контактов между ними должно быть пренебрежимо по сравнению с сопротивлением проводника. На более понятном и доступном в условиях цеха языке электрического напряжения – падение напряжения в контактах и токоведущих частях должно быть пренебрежимо мало по сравнению с напряжением на ванне (должно составлять менее 0,1%); (б) геометрия системы «катод-анод-раствор электролита» должна отвечать равномерному (в заданных пределах) распределению плотности тока на рабочих участках катодной поверхности. При этом негативное влияние неравномерного распределения температуры и газонаполнения в растворе должно быть исключено или сведено к минимуму. Примеры, приведенные авторами в статье и в материалах дискуссии, показывают, что изменения в конструкции оборудования для хромирования поршневых колец, возможно, позволят снизить разброс по толщине покрытия на кольцах одной партии.

С.С.Кругликов

Комментарий к дискуссии главного редактора журнала

Обычно, когда рассматривают вопросы рассеивающей способности гальванических электролитов и распределения тока и металла по поверхности покрываемых деталей априори предполагают, что конструктора так спроектировали токопроводящие части гальванической ванны и крепления покрываемых деталей, что их сопротивления пренебрежимо малы по сравнению с сопротивлением электролита. Поэтому вывод из упоминаемой статьи и из дискуссии может быть только один: невыполнение этого требова-

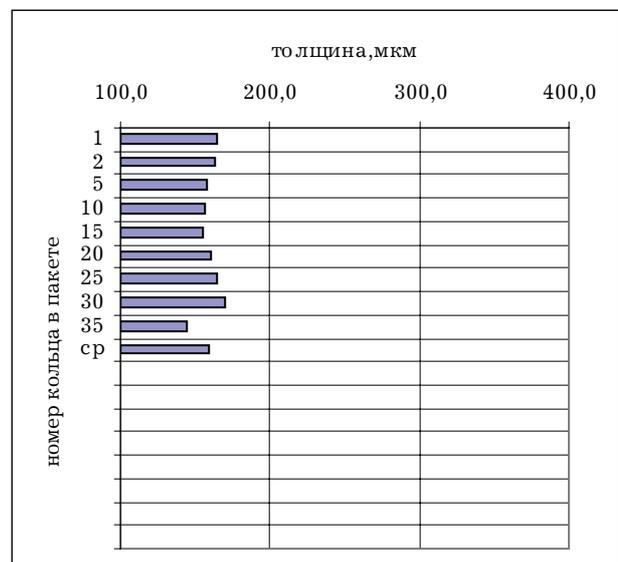
ния приводит к ухудшению распределения тока и металла по поверхности покрываемых деталей (понятно, что это явление не имеет отношения к рассеивающей способности электролита).

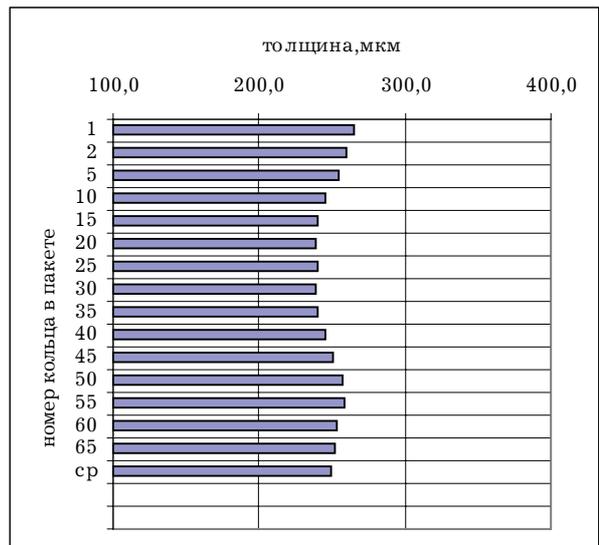
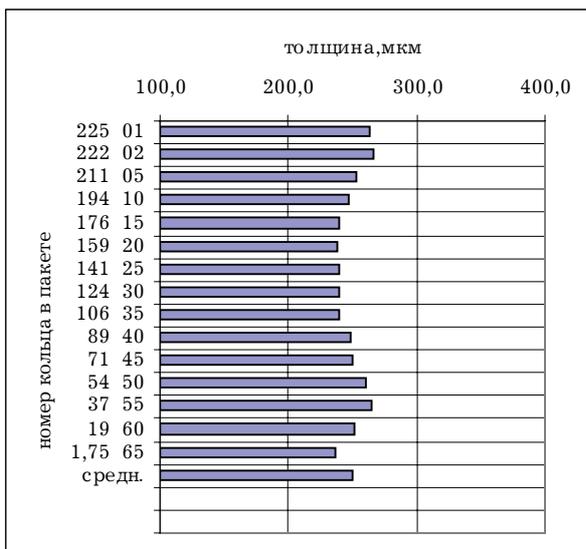
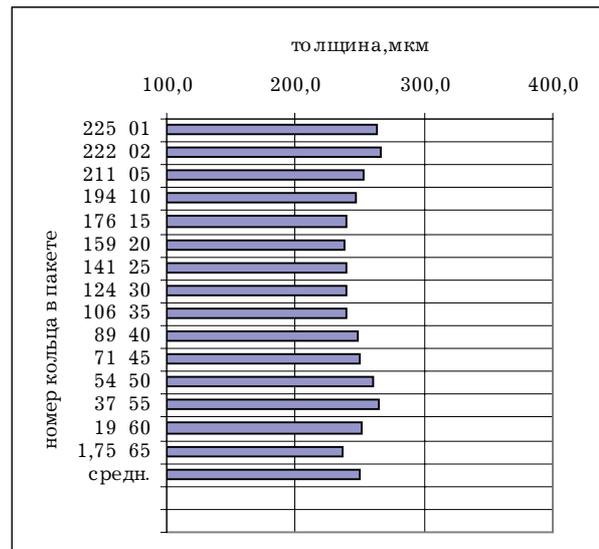
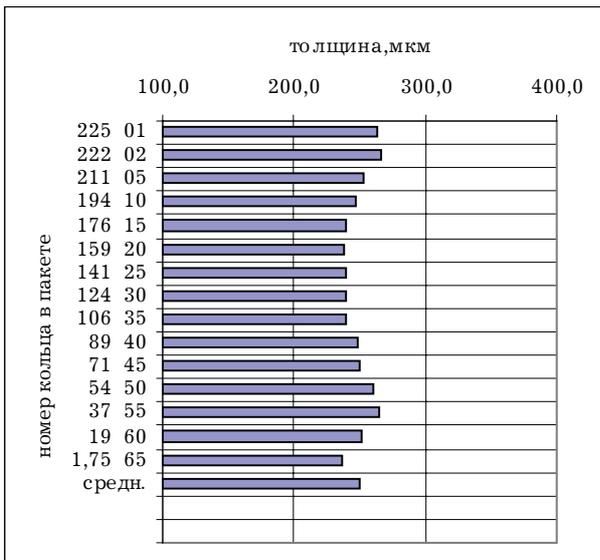
Примером правильного выбора конструкции и материала оснастки являются данные по распределению хромовых покрытий на поршневых кольцах (рис.3), хромированных на предприятии «Мотордеталь». Здесь явно видно, что неравномерность распределения покрытия вдоль пачки колец определяется только плохой рассеивающей способностью электролита хромирования. В этом случае только применение проводящих экранов может улучшить распределение металла. Такие экраны могли бы «отвлечь» электрический ток от колец, расположенных в верхней и нижней частях пачки.

Кудрявцев В.Н.

Примеры распределения металла на поршневых кольцах, хромированных в гальваническом цехе ОАО «Мотордеталь» (рис.3).

Примечание. Промежуточные шайбы в пакетах колец не используются.





Discussion

The problem of uniform distribution of chromium coating on the surface of piston rings is considered. The effect of insufficient conductivity of metal components of electric circuit is discussed.

According to the opinion of prof. S.S. Kruglikov a contribution of these effects to the distribution of current over the cathode surface should be minimized by appropriate design of racking device.

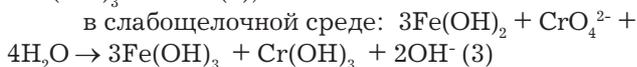
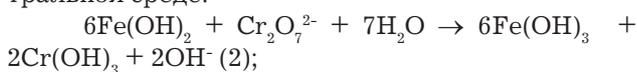
II. О гальвано- и электрокоагуляционных методах очистки СТОЧНЫХ ВОД

В предыдущем номере журнала и на сайте galvanicus.ru в разделе «Вопросы-Ответы» помещен вопрос, поступивший в журнал и касающийся гальвано- и электрокоагуляционных методов очистки сточных вод, и два ответа на него профессоров РХТУ им.Д.И.Менделеева Виноградова С.С. и Кругликова С.С. Затем от Научно-инженерного центра «Потенциал-2» поступила просьба поместить в рубрике «Вопросы-ответы» дополнение научного консультанта центра Анопольского В.Н. к ответу Кругликова С.С. В этом дополнении обобщен многолетний опыт успешного практического применения электрокоагуляции для очистки сточных вод гальванических производств.

*Главный редактор журнала,
Кудрявцев В.Н.*

Дополнение Анопольского В.Н. к ответу Кругликова С.С.

С рядом аргументов, приведенным в комментарии уважаемого эксперта, согласиться нельзя, так они не в полной мере отражают объективно установленные на сегодняшний день закономерности такого эффективного процесса очистки сточных вод, как электрокоагуляция. Дело в том, что эксперт рассматривает только один из механизмов восстановления шестивалентного хрома двухвалентным железом - в кислой среде. Но специалистам известно, что этот процесс протекает также в нейтральной и щелочной среде (см. реакции 1-3): в кислой среде $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (1); в слабокислой или нейтральной среде:



Наш многолетний опыт практического применения электрокоагуляции для очистки сточных вод гальванических производств полностью подтверждает высокую эффективность этого процесса независимо от pH стоков. В то же время большое значение имеет начальная концентрация шестивалентного хрома. При его концентрации выше 20 мг/л скорость восстановления Cr^{6+} существенно снижается, если pH сточных вод превышает 5 ед. Поэтому в этих условиях возможно применение подкисления сточных вод для ускорения процесса восстановления. При этом доза кислоты может быть значительно ниже, чем тре-

буется по стехиометрии (1). Следует отметить, что крупным преимуществом электрокоагуляции является возможность очистки смеси хромосодержащих и кислотно-щелочных стоков. В этом случае концентрация Cr^{6+} в смеси практически всегда меньше 20 мг/л, а pH ниже 5 ед. В нашей практике встречались только единичные случаи, когда требовалось дозирование кислоты для предотвращения пассивации стальных анодов, снижающей выход двухвалентного железа по току. Кроме состава сточных вод и концентрации ингредиентов, существенное влияние на эффективность восстановления Cr^{6+} оказывает конструкция электрокоагулятора. Применяемые в большинстве случаев конструкции далеки от совершенства, что в конечном итоге непосредственно отражается на эффективности процесса восстановления Cr^{6+} . В последнее время разработаны электрокоагуляторы, которые лишены многих известных конструктивных недостатков. Это позволило создать и освоить широкомасштабный выпуск блочно-модульных водоочистных комплексов, которые позволяют осуществлять не только восстановление Cr^{6+} , но и полную очистку сточных вод от других тяжелых металлов и сопутствующих компонентов.

Что касается необходимости избытка двухвалентного железа по сравнению со стехиометрической дозой, то это не является обязательным условием эффективного восстановления Cr^{6+} в том случае, если в электрокоагуляторе предусмотрено быстрое смешение сточных вод с продуктами растворения анодов. Более высокий удельный расход восстановителя требуется только при концентрации Cr^{6+} ниже 1-3 мг/л, когда скорость процесса полного восстановления резко падает и требуется интенсифицировать его для уменьшения габаритов электрокоагуляторов. Вместе с тем не следует игнорировать тот факт, что существенная часть растворяющегося железа участвует в других реакциях восстановления, а также в процессах коагуляции, содержащихся в стоках высокодисперсных и коллоидных примесей. В отличие от некоторых других технологий электрокоагуляция является комплексным процессом, позволяющим производить очистку многокомпонентных сточных вод, а не только восстановление Cr^{6+} . Для полной очистки металлосодержащих сточных вод, вполне очевидно, доза железа, особенно при низких концентрациях Cr^{6+} , может в несколько раз превышать расчетную дозу, необходимую для процесса восстановления.

Действительно для полного удаления тяжелых металлов, в том числе образующихся в процессе восстановления Cr^{6+} трехвалентного хрома и железа, чаще всего применяется подщелачивание. Это наиболее экономичная и хорошо зарекомендовавшая себя на практике технология. Попытки отказаться от химического подщелачивания сточных вод после электрокоагуляции или гальванокоагуляции не давали устойчивого эффекта в реальных условиях эксплуатации очистных сооружений. Вместе с тем, при электрокоагуляции имеет место значительная экономия щелочного реагента за счет образования гидроксидных ионов при реакциях восстановления (см. 1-3) и в результате катодных процессов: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. При применении электрокоагуляционной технологии дополнительная щелочь требуется чаще всего только для удаления всех других металлов, содержащихся в сточных водах. Поэтому существенно уменьшается вторичное загрязнение очищенной воды катионными и анионными остатками, как это происходит при реагентной очистке. Наш практический опыт свидетельствует, что, как правило, 50-90% очищенной с применением электрокоагуляции воды может без всякого дополнительного кондиционирования использоваться в водооборотных системах гальванических производств.

Выводы: Электрокоагуляция является в настоящее время одной из наиболее перспективных технологий очистки сточных вод, содержащих шестивалентный хром. Оптимальной областью применения этой технологии являются: начальная концентрация хрома (в смеси с кислотно-щелочными сточными водами) до 20 мг/л и производительность станции нейтрализации до 50 м³/ч. Возможность создания эффективных водооборотных систем в случае применения электрокоагуляции для восстановления шестивалентного хрома является важным преимуществом этой технологии, которое подтверждено на практике.

Анопольский В.Н.

Комментарий Кругликова С.С. к письму Анопольского В.Н.

В связи с письмом Анопольского В.Н. в защиту электрокоагуляции, как эффективного метода обезвреживания и очистки стоков, содержащих не только хром (VI), но и другие тяжелые металлы, необходимо отметить ряд содержащихся в письме положений, которые, по нашему мнению, являются дополнительными аргументами, но не за, а против электрокоагуляции.

При содержании Cr^{6+} в стоках более 20 мг/л и $\text{pH} > 5$ процесс практически не идет, а при концентрации Cr^{6+} менее 1-2 мг/л резко падает его скорость, если нет значительного избытка Fe^{2+} .

Таким образом, для гарантии полного удаления Cr^{6+} из стоков необходимо и подкисление стоков, и избыток Fe^{2+} . Разумеется, непрерывный контроль химического состава стоков и соответствующее изменение режима работы электрокоагулятора (силы тока), плюс двухстадийное регулирование pH (сначала 5, а затем ≤ 3) позволит уменьшить расход стальных анодов, количество гальваношлама и расход щелочного реагента. Однако такое «отслеживание» хода процесса и своевременное корректирование режима представляется реальным лишь при высокой его инерционности, т.е. при подаче в электрокоагулятор хром-содержащих стоков из сборника, соответствующего 2-4-суточному объему.

В письме отмечена положительная роль гидроксида железа, способствующего более полному удалению из стоков других тяжелых металлов. Однако для достижения этого эффекта, как правило, достаточно того количества гидроксида, которое образуется благодаря наличию в гальванических линиях ванн травления стали.

Возможность повторного использования воды на операциях промывки после электрокоагуляционной или после обычной реагентной очистки зависит в основном от ее засоленности. В этом отношении как реагентный, так и электрокоагуляционный методы не имеют принципиальных отличий: в реагентном методе в воду попадает больше ионов натрия, а в электрокоагуляционном – хлорида (для активации стальных анодов). Количество же гальваношламов больше у электрокоагуляции плюс бесполезный расход стали (перевод ее в шлам).

Поэтому будущее – не за «обезвреживанием», а за замкнутыми технологическими циклами с минимальным количеством жидких и твердых отходов и с минимальным расходом чистой (деионизованной) воды.

«Замкнутый» водооборот в такой технологии не требуется благодаря практически полному отсутствию разбавленных стоков – промывных вод из ванн промывки.

Многоступенчатая противоточная промывка или использование погружных электрохимических модулей в ваннах улавливания позволит сократить на порядки водопотребление, объем стоков и количество содержащихся в них ионов загрязнителей, в т.ч. и Cr^{6+} .

Кругликов С.С.

Комментарий к дискуссии главного редактора журнала Кудрявцева В.Н.

В настоящее время в гальванической промышленности широко применяются самые разнообразные методы очистки сточных вод (все эти

методы подробно описаны в монографии проф. С.С.Виноградова «Экологически безопасное гальваническое производство»). Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, для каждого из них характерны свои области применения, где они могут быть более эффективными, чем другие методы. Публикуя настоящую дискуссию, свою задачу редакция журнала видит не в том, чтобы раскритиковать или отдать предпочтение какому-то методу, а в том, чтобы читатель получил наиболее полную информацию о том или ином методе и на этой основе самостоятельно сделал выбор, учитывая все возможные факторы, плюсы и минусы обсуждаемых методов и технологий.

Редакция готова продолжить дискуссию по этому вопросу.

Приглашаем наших читателей задавать вопросы и высказывать свои точки зрения по любым проблемам гальванотехники.

Question. What are the advantages and disadvantages of electro- and galvano-coagulation methods of waste treatment.

Answer. (Dr.S.S.Vinogradov).

Principal differences in the mechanism of these processes are discussed and both methods are recommended for the use on industrial scale.

In addition to this answer some comments are made by Dr. S.S.Kruglikov. Both methods in question are considered by him as backward ones since they convert a lot of iron metal into wasters (sludge) which needs further processing to recorder its individual components.

In further discussion A.N.Anopolskii provided certain considerations in favor of electro- and galvanocoagulation, explaining that the amount of sludge can be reduced.

In his comments to the statement of Mr. A.N.Anopolskii Dr. S.S.Kruglikov makes a stress on the obvious fact that these improvements do not touch a principal point: conversion of steel into waste contaminated by other heavy metals met in a particular plating shop.

In his final comment a chief editor, Dr. V.N.Kudryavtsev express his opinion that in a concrete plating shop various methods may turn preferable and invites reader for further discussion.

**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ и
УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ-
проектирование, изготовление и монтаж "под ключ"**

В течение последних 30 лет фирма ASMEGA S.p.A, один из ведущих европейских производителей гальванического оборудования поставляет следующие виды продукции:

Гальванические линии:

- ручные и полуавтоматические линии,
- автоматические барабанные линии,
- автоматические линии подвешного типа,
- установки карусельного типа (простые, сдвоенные или строенные линии),
- автоматические линии для обработки печатных плат,
- автоматические линии для металлизации и гальванической обработки пластмасс,
- специальные линии для аэрокосмической промышленности,
- линии для твердого хромирования и твердого анодирования алюминия,
- высокопроизводительные барабанные линии PLATEXPRESS для хромирования, никелирования, цинкования, меднения, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения многослойный металлических покрытий на металлы, в т.ч. и титан, и пластмассы, для анодирования изделий из алюминия

Линии и установки для обезжиривания и очистки деталей перед последующей технологической обработкой:

- сваркой, окрашиванием, механообработкой в машиностроении и т.п.,

Установки для очистки стоков гальванических производств:

- реагентным методом;
- ионообменным методом;
- методом «обратного осмоса» и т.д.,

Материалы, агрегаты и запасные части для гальванических линий и установок очистки стоков гальванических производств - качественные пластикат для футеровки ванн, выпрямители, системы вытяжки, автооператоры, системы автоматизации, ионообменные смолы и т.д.

ASMEGA S.p.A Падова - Италия http://www.asmega@asmega.com	Официальный Представитель Asmega в РФ КОВИНТРЕЙД МОСКВА тел.(495)363-43-80, факс (495)363-43-81 e-mail: info@kovintrade.ru http://www.kovintrade.ru
	KOVINTRADE D.D.

70 лет Г.К.БУРКАТ



Исполнилось 70 лет со дня рождения и 45 лет научно-педагогической деятельности известному специалисту в области гальванотехники доценту кафедры технологии электрохимических производств Санкт-Петербургского Государственного технологического института (Технического Университета) Галине Константиновне Буркат.

Галина Константиновна родилась в Ленинграде и ее детские годы прошли в блокадном городе. Блестяще окончив школу в 1955 году, она поступает в Ленинградский технологический институт и в дальнейшем выбирает специальность технологию электрохимических производств.

Уже в первые годы своей деятельности на заводе «Лентеплоприбор» Г.К.Буркат познала потребности производства в области гальванотехники. В 1962 году по приглашению зав.кафедрой электрохимии проф. Н.П.Федотьева поступает в аспирантуру ЛТИ. После успешной защиты диссертации в 1965 году остается работать на кафедре. С 1985 года и по настоящее время является доцентом.

Начиная с ранних работ, которые Г.К. Буркат выполняла под руководством профессора П.М. Вячеславова, а затем в работах, которыми она руководила сама, разрабатывались вопросы теории и технологии получения электролитичес-

ких и химических покрытий. Именно потребности гальванического производства во многом определили предмет ее исследований. Круг решаемых проблем был связан как с совершенствованием традиционных, так и с созданием новых технологий осаждения металлов и сплавов, в частности благородных. Нельзя не отметить и работы по получению бинарных сплавов с использованием импульсного тока. Весьма перспективны исследования, проводимые под руководством Г.К.Буркат в последние годы. Они относятся к возможности применения ультрадисперсных алмазов различной модификации при химическом и электрохимическом осаждении металлов с целью изменения их структуры и физико-химических свойств. Большинство разработок, выполненных под руководством Галины Константиновны, внедрены на многих предприятиях и высоко оцениваются специалистами и учеными.

Новизна и оригинальность решений многих проблем гальванотехники нашли отражение в полученных Г.К.Буркат с соавторами тридцати авторских свидетельств и патентах. Научные и технологические исследования Галины Константиновны изложены более чем в 200 публикациях в отечественных и зарубежных журналах и обобщены в книгах и брошюрах, соавтором или автором которых она является: «Гальванотехника благородных и редких металлов», «Библиотечка гальванотехника», «Практикум по прикладной электрохимии», «Покрывтия драгоценными металлами».

Галина Константиновна ведет большую педагогическую работу. Она подготовила и читает специальные дисциплины: «Функциональная гальванотехника», «Технология печатных плат», изложение которых отвечает современному состоянию отрасли. Под ее руководством подготовлено десять аспирантов и значительное число инженеров. В период с 1976 – 1990 г.г. руководила факультетом повышения квалификации технологов-гальваников по специальности «Функциональная гальванотехника». Много внимания Г.К.Буркат уделяет производственным вопросам, поддерживая со многими промышленными предприятиями тесные контакты и оказывая им помощь при решении возникающих у них проблем.

Г.К. Буркат с 1976 по 2001 годы была ученым секретарем Специализированного Совета по присуждению ученых степеней. Успешно руководит научно-техническим городским семинаром по

гальванотехнике, который в настоящее время приобрел ранг международного, является председателем экспертного совета на сайте "Galvaniword".

Все, кто знаком с Галиной Константиновной, знают ее как высокоэрудированного специалиста, разносторонне образованного, инициативного, энергичного, доброжелательного человека, всегда готового оказать помощь и поддержку.

Галина Константиновна полна энергии и творческих планов. От души желаем ей новых достижений, крепкого здоровья, благополучия и большого семейного счастья.

Коллектив кафедры ТЭП С-ПГТИ

70th Anniversary of Dr. Galina K.Burkat

Galina K.Burkat celebrated her 70th in November 2007. She is a well-known specialist in electroplating who has been working at St-Petersburg Technical University for 45 years.

Her research supervised initially by Prof. P.M.Vyacheslavov was devoted to the study of numerous processes of electro- and electroless deposition of metals and alloys including precious metals, binary alloys deposited by pulsing current and metal-diamond composite coatings. A number of new processes developed have found practical application.

Dr.Burkat is a well-known expert in electroplating and is actively working as a lecturer and a scientist.

We wish her good health and further success in her work.

*Colleagues at the Dept. of Electrochemical
Engineering*



«СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии

ООО • Москва, 109240, ул. Яузская, 8-2

Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51 • Факс: (499) 272-24-08

<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: bmb@sonis-co.ru

Предлагаем к внедрению новейшие технологии для гальванических производств и подготовки под лакокрасочные покрытия и поставляем предприятиям России и Белоруссии (из Москвы) и Украины (из Харькова) специальные химические составы и блескообразующие и другие **добавки мирового класса** для процессов:

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| ➤ Цинкование | ➤ Обезжиривание |
| ➤ Меднение | ➤ Травление |
| ➤ Никелирование | ➤ Хромирование |
| ➤ Хромирование | ➤ Фосфатирование |

Внедрение современных технологий обеспечивает:

- 1) расширение рабочих параметров процессов;
- 2) повышение качества наносимых покрытий;
- 3) улучшение экономических и экологических показателей производства

**ЛУЧШИМ В ОТРАСЛИ –
ЛУЧШИЕ ДОБАВКИ!**



Байзульдин Булат
Мукаевич
Гендиректор ООО
«СОНИС»
Представитель в СНГ
фирм-изготовителей
«ЭПИ»,
«Коламбия кемикал» и
др.

Владимир Владимирович Бондарь (к восьмидесятилетию со дня рождения)



19 марта 2008 г. исполнилось 80 лет со дня рождения доктора химических наук, академика Международной академии информатизации, профессора, главного научного сотрудника отдела химии и главного редактора Реферативного журнала "Химия" ВИНТИ РАН Владимира Владимировича Бондаря.

После окончания в 1951 г. химического факультета Одесского Госуниверситета В. В. Бондарь работал в г. Владивостоке в лаборатории коррозии Дальзавода.

В 1955 г. В. В. Бондарь поступил в аспирантуру ИФХ АН СССР в лабораторию строения поверхностных слоев. В 1959 г. защитил кандидатскую диссертацию "Влияние условий электролиза на фазовое строение электроосажденных сплавов". Наиболее интересными результатами явились получение аморфных сплавов в системе Cu-Vi, которые проявляли сверхпроводящие свойства в отличие от кристаллических сплавов в равновесном состоянии, а также получение пересыщенных твердых растворов Pb в Cu при потенциалах положительное равновесного потенциала свинца. По существу, были получены данные, которые в дальнейшем в литературе рассматривались как явление «underpotential».

С 1960 г. В. В. Бондарь работает во Всесоюзном институте научной и технической информации АН СССР и ГКНТ ст.н.сотрудником, с 1965 г. зав. отделом химии, в период 1982-92 г. зам. директора института по науке. Все это время он продолжал исследовательскую деятельность в ИФХ АН СССР. Были определены условия формирования аморфных сплавов при электролизе и получено значительное их число в бинарных системах. Впервые были получены аморфные ферромагнетики (Fe-P, Co-P, Co-W и др.) и установлено, что в этом состоянии они относятся к магнитномягким материалам. По результатам исследований и анализу литературы В. В. Бондарь сформулировал принцип, согласно которому любое вещество может существовать в твердом некристаллическом состоянии в той или иной его форме. Свыше 10 специалистов защитили кандидатские диссертации под его руководством.

В 1978 г. Бондарем была защищена докторская диссертация "Исследование электрохимического синтеза аморфных сплавов и некоторых их свойств".

В дальнейшем В. В. Бондарем были получены интересные результаты – одновременное формирование двух аморфных фаз при электроосаждении сплава Cu-Cd (и понят аналогичный характер строения у ранее полученных сплавов Cu-Vi), а также условия формирования коррозионно-стойких аморфных сплавов Cr-P и высоко коррозионно-стойкого кристаллического интерметаллида Co_2P .

Большую работу В. В. Бондарь ведет в области научной информации. Им была предложена и реализована база данных "Обзоры" по всему профилю научно-технической литературы. При его активном участии была создана автоматизированная система НТИ ВИНТИ. Реферативный журнал и База данных "Коррозия и защита от коррозии" являются наиболее репрезентативными по данной тематике.

На протяжении многих лет В.В. Бондарь был членом Научного совета РАН по электрохимии и коррозии, специализированных советов по защите диссертаций, членом редколлегий журналов: "Электрохимия" и "Гальванотехника и обработка поверхности".

Поздравляем Владимира Владимировича с юбилеем и желаем ему крепкого здоровья и многих лет творческой деятельности.

Редколлегия журнала

Vladimir V. Bondar

Dr. Vladimir V. Bondar, Chief Editor of Russian Chemical Abstracts, celebrates his 80th birthday. Apart from his long-term active work at the Institute of Scientific and Technical Information ("VINITI") and as a member of the Council "Corrosion and Protection" as well as a member of the Editorial Board of two journals ("Electrochemistry"

and "Electroplating and Surface Treatment") he has carried out experimental research in the field of electrodeposition of numerous alloys (e.g. Cu-Bi amorphous alloys, oversaturated Pb-Cu alloys, etc.) A number of ferromagnetic alloys were obtained first by him (Fe-P, Co-P, Co-W).

We wish Dr. V.V. Bondar good health and further success in his work.

Editorial Board of Journal



НПК «Регенератор»



предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод процессов покрытий на установке регенерации промывных вод (УРПВ) с уникальным минерально-углеродного сорбента (МУС)

МУС – это сферические гранулы чёрного цвета, приготовленные по определённой технологии, не токсичен, имеется токсикологический паспорт и сертификат, регенерируется легко со 100 %-м восстановлением первоначальных свойств. Сорбирует: хром, медь, кадмий, олово, свинец, висмут, серебро, золото, никель, цинк, ртуть. Разлагает циан в доли секунды с образованием газов азота и окиси (двуокиси) углерода при комнатной температуре.

Для процессов с использованием шестивалентного хрома – МУС работает без появления хрома в стоках не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию в течение 16 часов (аналогично регенерации ионообменных смол). После регенерации МУС вновь работает не менее года и так далее: регенерация – работа – регенерация свыше 100 лет со 100 %-й активностью (данные ускоренного метода, практические данные – 24 года), до полного физического износа (следовательно, нет проблемы утилизации отработанного сорбента).

УРПВ из двух колонок (УРПВ-2) ёмкостью 40 л, высотой до 2 метров, весом около 200 кг, занимает площадь 0,25 м кв., монтируется в непосредственной близости от промывной ванны и используется для рабочей ванны, например, Хромирования, Пассивации, Меднения, Оловянирования, Кадмирования, объёмом 0,8-1,2 м куб. Для ванн 0,4 м куб. – УРПВ-1.

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

Стоимость УРПВ-2 со склада - 20 тыс. у.е. (по России) и 50 тыс. у.е. (для других стран) с гарантийным авторским надзором в течение года.

Затраты на внедрение УРПВ окупаются за 1-2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков не только в городскую канализацию, но и на очистные сооружения завода.

Для внедрения бессточной технологии необходимо иметь трёхступенчатую промывку и работать только на дистиллированной (деминерализованной) воде.

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

Бессточная технология НПК «Регенератор» внедрена на многих предприятиях бывшего СССР и России. В 1990 году выигран международный конкурс с фирмой «Блайсберг».

РАЗРАБОТЧИКИ: К.Т.Н., С.Н.С. НЕЧАЕВ Б.Н., ИНЖЕНЕР НЕЧАЕВ И.Б., ИНЖЕНЕР НЕЧАЕВ А.Б.

Тел. \ факс (495) 305-70-51; 706-44-28; 777-59-92. 111399, г. Москва, МАРТЕНОВСКАЯ 7-51 .

ОТЧЕТ ПО ВЫСТАВКЕ

9-11 АПРЕЛЯ В КОНГРЕСС-ЦЕНТРЕ ЦМТ В МОСКВЕ ПРОШЛА 5-Я ЮБИЛЕЙНАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ EXROCOATING - «ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ» 2008.

ExroCoating - единственная в России международная специализированная выставка по покрытиям и обработке поверхности, по одному из наиболее прогрессивно развивающихся научно-технических направлений. За годы своего существования выставка утвердила себя в качестве отличного маркетингового инструмента для всех специалистов в области производства оборудования и материалов для покрытия и обработки поверхности. Ежегодно увеличиваются масштабы выставки, что закономерно отражает развитие отрасли обработки поверхности.

ЦИФРЫ И ФАКТЫ

В выставке ExroCoating 2008 приняли участие 110 компаний из 9 стран мира, таких как Германия, Франция, Польша, Италия, Тайвань, Великобритания, Швеция, США, Россия. За три дня выставку посетили 5500 специалистов.

РАЗДЕЛЫ ВЫСТАВКИ

<p>1. Процессы и покрытия:</p> <ul style="list-style-type: none">· Шлифование, полирование, процессы пескоструйной и дробеструйной обработки· Химическая и электрохимическая подготовка поверхности· Временная защита и консервация· Снятие покрытий· Конверсионные покрытия· Электролитические покрытия· Химические (автокаталитические) металлические покрытия· Механические и термодиффузионные покрытия· Металлизация физическими методами· Покрытия из расплавов· Лакокрасочные, полимерные, порошковые и другие органические покрытия· Анодирование· Оксидирование· Гальванопластика· Экология при обработке поверхности и нанесении покрытий· Термическая и термохимическая обработка· Электрохимические методы обработки поверхности (в т.ч. ЭХО, ЭХРО)	<p>2. Химикаты и материалы для:</p> <ul style="list-style-type: none">· Очистки, предварительной, промежуточной и окончательной обработки· Нанесения покрытий· Решения экологических проблем <p>3. Оборудование для:</p> <ul style="list-style-type: none">· Подготовки поверхности· Нанесения покрытий· Регенерации растворов и электролитов, очистки сточных вод· Обработки и утилизации твердых отходов <p>4. Вспомогательное оборудование и комплектующие:</p> <ul style="list-style-type: none">· Источники тока, насосы, фильтры, ТЭНы, пресс-фильтры и т.д.· Средства защиты и одежда <p>5. Контрольно-измерительная аппаратура:</p> <ul style="list-style-type: none">· Толщиномеры, приборы для контроля качества и свойств покрытий, для анализа электролитов, добавок и сточных вод <p>6. Полимеры:</p> <ul style="list-style-type: none">· Клеи · Герметики · Компаунды · Каучуки · Эластомеры· Полиэфирные смолы <p>7. Аноды для гальванических производств</p>
--	---

ОФИЦИАЛЬНАЯ ЦЕРЕМОНИЯ ОТКРЫТИЯ

9 апреля 2008

В церемонии открытия приняли участие:

Саркисов П. Д. - Президент Российского Химического общества им. Д.И. Менделеева

Колесников В. А. - Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кудрявцев В. Н. - Зав. кафедрой технологии электрохимических производств
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Любина Ирина - Заместитель генерального директора компании «Примэкспо»

Чаплыгина Евгения - Руководитель проекта «Покрытия и обработка поверхности».

Красную ленточку разрезали господин Саркисов П. Д., президент Российского Химического общества им. Д.И. Менделеева, и господин Колесников В.А., ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева.

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА

В рамках выставки традиционно прошла уже 5-я Международная научно-практическая конференция «Покрытия и обработки поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность».

Данная конференция может по праву быть названа ведущим событием года.

Организаторами конференции выступили Российское и Московское Химические Общества им. Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева, журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» и ООО «Примэкспо». Председатель оргкомитета конференции профессор Кудрявцев В.Н.

На конференции были рассмотрены экономические, экологические и технологические аспекты совершенствования гальванического производства и обработки поверхности, позволяющие повысить качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции. По этим вопросам было заслушено 20 докладов.

Слушателями конференции стали 93 специалиста из 56 городов России, в том числе Екатеринбург, Пензы, Казани, Санкт-Петербурга, Владимира, Кургана, Костромы, Челябинска, Ярославля, Ростова-на-Дону, Твери, Омска, Калуги, Иркутска, Самары, Н. Новгорода, Чебоксар, Ижевска, Ельца, Сызрани, Йошкар-Олы, Набережных Челнов, Тулы, Томска, Миасса, Уфы, а также из Белоруссии (Минска, Жодино), Литвы и Украины.

III Всероссийская конференция молодых ученых «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ»

С 21 по 24 апреля 2008 г. в г. Энгельсе Саратовской области на базе Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета состоялась очередная III Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии».

Конференцию отличали высокий научный и технический уровень, воодушевление, заинтересованный обмен информацией между учеными всех рангов: профессорами, докторами наук, докторантами, магистрантами, аспирантами, студентами ВУЗов и научными сотрудниками академических и отраслевых НИИ и представителями предприятий, работающими в области электрохимических технологий и занимающимися проблемами теоретической и экспериментальной электрохимии, наноструктурированных матричных электродов и электрохимического синтеза новых материалов. Молодые ученые и их наставники приехали из различных городов России: Москва, С-Петербург, Иваново, Казань, Таганрог, Пенза, Новомосковск, Подольск, Тбилиси, Новочеркасск, Ростов-на-Дону, Екатеринбург, В. Пышма, Нижний Новгород, Саратов, Махачкала, Майкоп, Красноярск, Электроугли, Кирово-Чепецк, Балаково.

О перспективах развития науки и электрохимических технологий в XXI веке рассказали на пленарной сессии ведущие специалисты отраслевых НИИ, предприятий и вузов: к.т.н., директор технопарка «Волга-техника» СГТУ И.В. Родионов (Перспективы развития электролитической имплантологии на основе анодированного титана); к.х.н., главный научный сотрудник ЗАО «ТРОЛ-ЗА» А.И. Варакин (Перспективы применения электрохимических конденсаторов на транспорте); д.т.н., технический директор ЗАО «АИТ» В.В. Волынский (Новые технологии в производстве никель-кадмиевых аккумуляторов); д.х.н., профессор СГУ И.А. Казаринов (Проблемы хранения водорода и металлгидридные аккумуляторы); д.т.н., профессор А.И. Финаенов (Проблемы направленной электрохимической обработки дисперсных углеродных материалов: технологические решения и оборудование) и др.

На конференции было представлено 116 докладов – пленарных, секционных, стендовых по следующим направлениям: электрохимия ме-

таллов и сплавов; коррозия и защита металлов; электролитическое оксидирование: проблемы, методы, решения; использование нестационарных токов в функциональной гальванотехнике; новые композиционные материалы; электрохимия мембран; органическая электрохимия и биоэлектрохимия; химические источники тока, где, наряду с изысканиями в области традиционных химических источников тока, были представлены результаты исследований в области металлгидридных аккумуляторов, электрохимических конденсаторов, наноструктурированных матричных электродов для литиевых источников тока, водородной энергетики; экологические проблемы производства и пути их решения; искусственный интеллект в XXI веке; современные технологии в образовании и науке.

Участники конференции отметили высокий технический и профессиональный уровень организации и проведения III Всероссийской конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии».

Проблемы, поставленные на конференции, представляют большое значение для развития творческого потенциала молодых инженеров и научных сотрудников, и должны способствовать дальнейшему расширению и укреплению контактов между ВУЗами, НИИ и предприятиями России.

Было принято решение о придании IV научно-технической конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» статуса международной и проведении ее в 2011 году на базе технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета.

*Председатель Оргкомитета
конференции,
директор ЭТИ (филиала) СГТУ,
д.т.н., профессор Финаенов А.И.*

*Председатель программного комитета,
д.х.н., профессор ЭТИ (филиала) СГТУ,
заслуженный работник высшей школы
Попова С.С.*

Курсы повышения квалификации в первом полугодии 2008 г.

В первом полугодии этого года трижды были проведены курсы повышения квалификации по *гальванотехнике* и одни курсы по *аналитическому контролю*. Продолжительность курсов по гальванотехнике составляла одну и две недели, по аналитике – одну неделю. Слушатели двухнедельных курсов (31 марта-12 апреля) приняли участие в трёхдневной международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Эффективность, качество, конкурентоспособность» и посетили одноименную выставку, на которой была представлена продукция 110 российских и зарубежных компаний. Слушатели этих курсов получили книги «Цинкование» Окулова В.В. и «Фосфатирование» Григорян Н.С.

Слушатели последних курсов (12-23 мая) получили по 4 книги: «Цинкование», «Фосфатирование», а также «Хромирование» Солодковой Л.Н. и Кудрявцева В.Н. и «Промывные операции» Виноградова С.С. В последнем случае **спонсором** выступила **компания «Радан»**, которая оплатила такой комплект книг для всех слушателей.

В программу двухнедельных курсов был включён мастер-класс – «Использование ячейки Хуллы для контроля гальванических электролитов в цеховых условиях».

В первом полугодии на курсах прошли повышение квалификации *50 человек* из следующих **31 города**: Новосибирск, Набережные Челны, Полевской (Свердловская обл.), Иваново, Тольятти, Заречный (Пензенская обл.), Каменск-Уральский, Белебей, Омск, Ижевск, Йошкар-Ола, Елец, Москва, Санкт-Петербург, Тула, Уфа, Красноярск, Ростов-на-Дону, Якутск, Барнаул, Чебоксары, Тверь, Зеленоград, Тамбов, Нижний Новгород, Томск, Нижневартовск, Волжский, Балашиха (Московская обл.), Самара, Иркутск.

Сроки проведения и условия участия в курсах повышения квалификации во 2-ом полугодии 2008 года опубликованы в настоящем номере журнала.

Руководитель курсов
Кудрявцев В.Н.