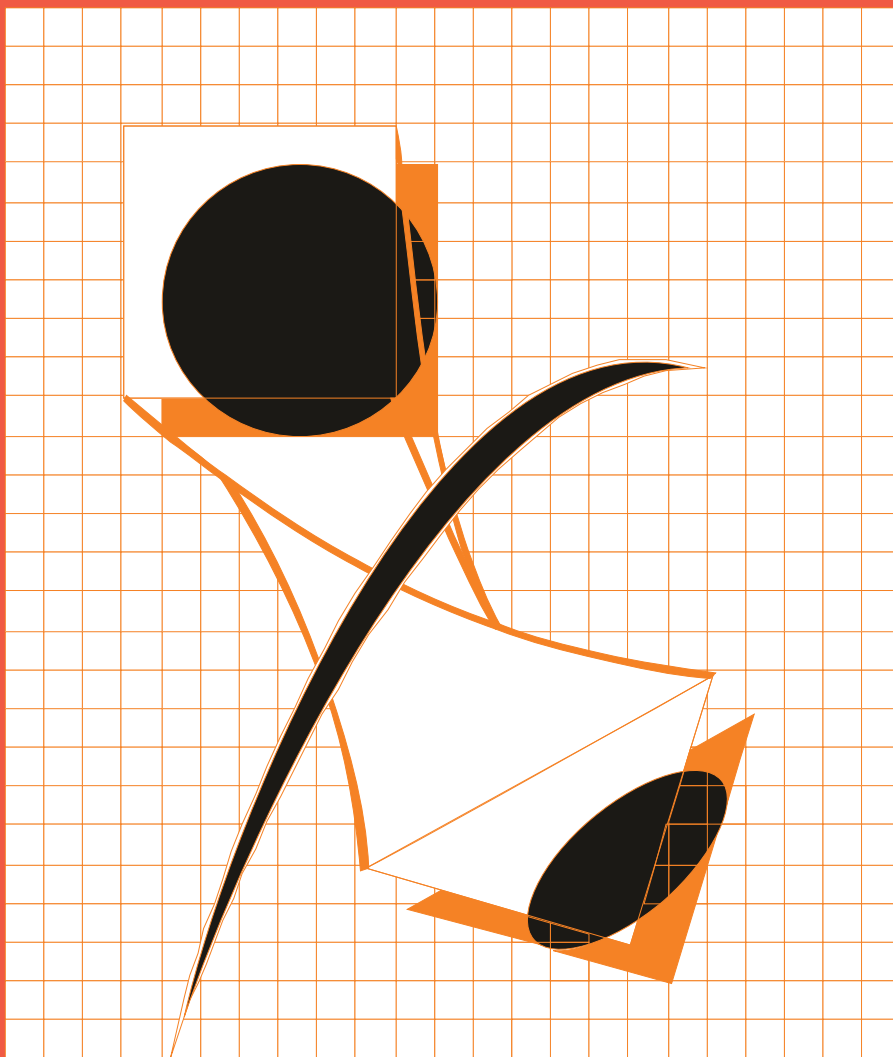


# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

# И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



**Наука**

**Экология**

**Технология**

**Оборудование**

**Печатные платы**

**Образование**

**Science**

**Environments**

**Processes**

**Equipment**

**PC boards**

**Training**



## Редакционная коллегия

**И.о. гл. редактора д.х.н. Кругликов С.С.**

Российский химико-технологический  
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;  
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;  
к.т.н. Григорян Н.С., Москва, Россия;  
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,  
Украина;

д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;  
к.х.н. Жарский И.М., Минск, Белоруссия;  
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;  
д.х.н. Колесников В.А., Москва, Россия;  
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;  
к.т.н. Окулов В.В., Тольятти, Россия;  
к.т.н. Скопинцев В.Д., Москва, Россия;  
к.т.н. Смирнов К.Н., Москва, Россия;  
к.т.н. Шишкина С.В., Киров, Россия

Зав. редакцией Орехова Е.С.

Компьютерная верстка Царева Е. В.

125047, Москва, Миусская пл., д.9

Тел. редакции: 8(499)978-59-90,

факс:8(495)609-29-64

**E-mail: gtech@muctr.ru**

## Учредители

Кудрявцев В.Н.

Российский химико-технологический  
Университет им. Д.И. Менделеева

## Спонсоры

Компания "Умикор Гальванотехник",  
Швабиш-Гмюнд, Германия

Перевод рефератов - проф. Кругликов С.С.

## Editorial Board

**Editor-in-Chief prof. Kudryavtsev V.N.**

**Acting editor-in-chief prof. S. Kruglikov**

Mendeleev University of Chemical  
Technology of Russia, Moscow

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraina;  
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraina;  
Davydov A.D., Moscow, Russia;  
Grigoryan N.S., Moscow, Russia;  
Kajdrikov R.A., Kazan, Tatarstan, Russia;  
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;  
Kuznetsov V.A., Moscow, Russia;  
Okulov V.V., Togliatti, Russia;  
Schischkina S.V., Kirov, Russia;  
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;  
Smirnov K.N., Moscow, Russia;  
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;  
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miuskaya Sq.9

Tel.: 7(499)978-59-90,

Fax:7(495)609-29-64

**E-mail: gtech@muctr.ru**

## Founders

Kudryavtsev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology  
of Russia, Moscow

## Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,  
Schwaebisch Gmuend, Germany

Russian-english abstracts translator  
prof.Kruglikov S.S.

**Интернет-сайт Российского общества гальванотехников [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)**

**Интернет-сайт журнала [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)**

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 4

2014 год

том XXII

## Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	<b>Влияет ли марка никелевого анода на распределение металла на поверхности покрываемых деталей?</b>	<b>4</b>
	<b>О замене воды другим теплоносителем для поддержания нужной температуры в процессе химического никелирования</b>	<b>5</b>
	<b>О температуре для удаления водорода после хромирования обойм подшипников</b>	<b>6</b>
	<b>Об образовании дефектов в ходе окраски хроматированных оцинкованных деталей</b>	<b>7</b>
<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	<b>Особенности процессов получения порошков сплавов железо-никель и железо-молибден при высоких плотностях тока</b> <i>Бусько В.И., Зверев А.А., Кузнецов В.В.</i>	<b>17</b>
	<b>Исследование совместного действия различных добавок на процесс электроосаждения цинка из цинкатного электролита</b> <i>Окулов В.В., Солодкова Л.Н.</i>	<b>22</b>
<i>Композиционные материалы</i>	<b>Электрохимическая обработка углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) в системе <math>(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> с целью повышения прочности композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы</b> <i>Губанов А.А., Коршак Ю.В.</i>	<b>27</b>
	<b>Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля с наноразмерным диоксидом циркония</b> <i>Горелов С.М., Цупак Т.Е., Яровая О.В.</i>	<b>32</b>
<i>Мембранный электролиз</i>	<b>Электрохимическое получение ионов <math>\text{Ce(IV)}</math> для применения в процессе очистки сточных вод от органических примесей</b> <i>Поздеев С.С., Кондратьева Е.С., Губин А.Ф.</i>	<b>37</b>
<i>Обмен опытом</i>	<b>Футеровка ванн для гальванических производств</b> <i>Шайдурова Г. И., Шевяков Я.С., Голубь Л.С.</i>	<b>40</b>
<i>Экология</i>	<b>Электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов</b> <i>Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А.</i>	<b>44</b>
	<b>Электрофлотация. Пути развития</b> <i>Ильин В.И.</i>	<b>49</b>
<i>Информация</i>	<b>Учебник «Теоретическая электрохимия»</b>	<b>58</b>
	<b>Курсы повышения квалификации</b>	<b>60-61</b>
	<b>Выставки, конференции, семинары. Книги</b>	<b>59</b>

# ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 4

2014

v. XXII

## Contents

<i>Answers for reader questions</i>	<b>Is there any effect of the quality of Ni anodes on metal distribution in Ni plating?</b>	<b>4</b>
	<b>Can we use some other liquid instead of water in the water jacket to keep necessary temperature (97°C) in electroless Ni tank?</b>	<b>5</b>
	<b>Is temperature of 120-130 °C sufficient for the removal of hydrogen from chromiumplated bearings?</b>	<b>6</b>
	<b>On the defects of chromated zinc-plated parts in the course of enameling treatment</b>	<b>7</b>
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Specific Features of the Process of Electrolytic Fe-Ni and Fe-Mo Powder Production at High Current Densities</b> <i>Busko V.I., Zverev A.A., Kuznetsov V.V.</i>	<b>17</b>
	<b>On the Effects of Combined Action of Several Additives in the Electrodeposition of Zinc from Zincate Bath</b> <i>Okulov V.V., Solodkova L.N.</i>	<b>22</b>
<i>Composition materials</i>	<b>Electrochemical Treatment of Carbon Fibers on Poly Acryl Nitryl Basic in Ammonium Hydrocarbonate – Ammonium Carbonate Solutions in Order to Increase the Strength of Composite Materials with Epoxy Matrix</b> <i>Gubanov A.A., Korshak Yu.V.</i>	<b>27</b>
	<b>Electrodeposition of Ni-based Composite Coating with Nanosize ZrO<sub>2</sub> Particles</b> <i>Gorelov S.M., Tsupak T.E., Yarovaya O.V.</i>	<b>32</b>
<i>Membrane electrolysis</i>	<b>Electrochemical Production of Ce(VI)-Ions for Its Use in the Treatment of Waste Water Containing Organics</b> <i>Pozdeev S.S., Kondratyeva E.S., Gubin A.F.</i>	<b>37</b>
<i>Exchange of experience</i>	<b>Tanks Lining for Electroplating</b> <i>Shaydurova G.I., Shevyakov Ya.S., Golub L.S.</i>	<b>40</b>
<i>Environmental problems</i>	<b>Recovery of Cerium (III) and (IV) from Aqueous Solutions by Electroplotation</b> <i>Gaidukova A.M., Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A.</i>	<b>44</b>
	<b>Historical review of electroflotation</b> <i>Il'in Y.I.</i>	<b>49</b>
<i>Information</i>	<b>On the training courses for plating engineers</b>	<b>60-61</b>
	<b>Congressess, Conferences, Meetings</b>	<b>59</b>

Internet-site Russian Society of Platers  
[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

## Ответы на вопросы

### Влияет ли марка никелевого анода на распределение металла на поверхности покрываемых деталей?

*Is there any effect of the quality of Ni anodes on metal distribution in Ni plating?*

**ВОПРОС:** На нашем участке существует технологический процесс двойного никелирования с подслоем меди. Детали изготовлены из электротехнической стали (площадь одной детали 0,35-1,8 дм<sup>2</sup>), никелируются на подвесках. Конфигурация деталей: пластины, имеющие по одному или два угла, а также резьбовые отверстия, острые кромки. Разработчик применяемой нами технологии рекомендовал нам работать на никелевых анодах Н0, потому что в них содержится очень маленький процент примесей, которые будут загрязнять электролит и быстро выводить его из строя. В сертификате качества, пришедшего на наше предприятие, вместе с анодами Н0 указан ГОСТ 492-2006. В самом ГОСТе такой марки анодов нет, а есть только типа НПА-1, НПА 2 и др. Из других источников узнали о том, что никель Н0 является первичным катодом ("норвежским анодом") и его не рекомендуют применять в гальванике, т.к. он содержит много водорода, что приводит к дефектам покрытия до 30%.

Сейчас наше предприятие сменило поставщика и, так как мы указали ГОСТ 492-2006 в заявке на аноды, то нам и поставили аноды марки НПА-1. Мы считали, что аноды марки Н0 лучше и содержат меньше примесей, а так же образуют меньше шлама. Работая на них, мы заметили, что они быстро растворяются, значит работают. Нас это устраивало. Сейчас задумались над тем, может ли слишком быстрое растворение анодов приводить к неравномерности покрытия на деталях? У нас по факту присутствует большой разброс толщины покрытия от 4 (угол) - 30 мкм (на кромках до 50). Толщина по рецепту на деталь 12-18 мкм.

Подскажите, влияет ли марка анодов на распределение толщины покрытия? Какую марку анодов лучше использовать? Можно ли нам сейчас вместо анодов никелевых Н0 засыпать только аноды НПА-1, или перемешивать аноды НПА-1 с анодами Н0?

*Технолог Камышловского  
электротехнического завода*

**ОТВЕТ:** Никель марки Н0 является первичным катодным никелем, т.е. по сути, это катодный никель, получаемый электролизом в ваннах товарного никеля на никелевых заводах. Первич-

ный катодный никель содержит минимальное количество примесей, но он быстро пассивируется, обладает довольно высокой пористостью, крупнокристаллической структурой и поэтому в процессе растворения даёт довольно много шлама.

Максимальный анодный выход по току на никелевых анодах не может быть более 100%, так как химического растворения никелевых анодов в электролитах никелирования обычно не происходит. По этой причине слишком быстрого! растворения никелевых анодов не может быть. Никелевые аноды работают либо в нормальном активном состоянии с выходом по току близким к 100%, либо находятся в пассивном состоянии и практически вообще не растворяются. Иллюзию быстрого растворения никелевых анодов может создать сильное шламливание анодов с осыпанием анодного шлама.

Основной причиной шламообразования является неоднородность кристаллической структуры анодного металла на уровне кристаллитов (зёрен металла), заключающаяся в большом различии их размеров. В процессе растворения в первую очередь растворяются более мелкие зёрна, а крупные зёрна, не успев раствориться, теряют связь с анодом, выкрашиваются и образуют шлам.

Наибольшему шламообразованию подвержены первичный катодный никель и литые аноды, так как они имеют неоднородную по размеру крупнокристаллическую структуру. Катаные аноды предпочтительнее – их структура более однородна и мелкокристаллическа.

Настоящий анод для никелирования в процессе своего изготовления проходит несколько стадий: плавления, отливки, проката в 3-4 валка и последующей рубки в размер. Поэтому физические свойства таких анодов существенно отличаются в лучшую сторону от первичного никеля. Плотность таких анодов выше и структура однородная.

Промышленностью выпускаются катаные аноды из никеля марок НПА-1, с содержанием никеля 99,7% и НПА-2, с содержанием никеля 99%. Аноды изготавливаются методом горячей прокатки в виде полос прямоугольного сечения толщиной от 4 до 12 мм, либо в виде стержней овального сечения с осями 80×35 мм, либо в виде нарубленных кусочков из катаного или электролитического никеля марки Н-0 или Н-1 размером 25×25 мм, помещённых в титановые корзины. Благодаря большой поверхности насыпных анодов, они менее склонны к пассивации.

Помимо обычных никелевых анодов промышленностью выпускаются специальные непас-

сивирующиеся аноды марки НПАН. В качестве активаторов в состав таких анодов входит 0,002 – 0,01% серы и 0,03 – 0,3% кислорода в виде сульфидов и оксидов, соответственно. С целью измельчения кристаллической структуры непассивирующиеся аноды сразу после прокатки подлежат закалке. Серосодержащие аноды значительно меньше подвержены пассивации и могут «работать» при более высоких анодных плотностях тока.

Наиболее предпочтительными являются насыпные аноды, которые представляют собой титановые корзины с помещёнными в них нарубленными кусочками никеля (анодный материал). По мере растворения анодного материала содержимое корзины опускается (проседает) вниз. Этот процесс легко контролировать визуально, что позволяет регулярно добавлять анодный материал до полной загрузки корзины. Насыпные аноды являются практически безотходными и благодаря развитой поверхности позволяют работать на низких анодных плотностях тока, что очень важно с точки зрения предупреждения пассивации.

Марка анодов не может влиять на рассеивающую способность электролита никелирования (равномерность толщины покрытия на деталях сложной конфигурации). Наиболее вероятными причинами сильного разброса толщины покрытия на различных участках детали могут являться следующие причины:

- Высокая сложность конфигурации деталей.
- Несоответствие габаритов анодов и габаритов подвески. Так, например, расположение анодов за пределами габаритов подвески может привести к наростам на крайних деталях.
- Неправильная навеска деталей на подвесные приспособления. Для достижения лучшей равномерности толщины покрытия нужно навешивать детали таким образом, чтобы они не экранировали друг друга, т.е. находились на достаточном расстоянии друг от друга и были повернуты внутренними полостями и углами в сторону анодов, с таким расчётом, чтобы силовые линии электрического поля могли беспрепятственно проходить к более удалённым участкам покрываемой детали. В тоже время, очень большие расстояния между деталями также нежелательны, так как силовые линии из промежутков будут концентрироваться на краях деталей, вызывая образование дендритов и наростов.
- Отсутствие перемешивания электролита может привести к обеднению электролита по ионам никеля во внутренних углах детали и, соответственно, к снижению толщины в этих местах.

- Для предотвращения образования наростов на острых кромках последние необходимо притуплять.

Некоторого, (незначительного) повышения равномерности толщины можно достичь путём снижения концентрации ионов никеля в электролите.

Лучше использовать специально выпускаемые для гальванических целей аноды марок НПА и НПАН. Несмотря на чистоту первичного катодного никеля марки Н0 его использование нежелательно из-за более сильного шламообразования и соответствующих потерь анодного материала.

Совместное использование анодов различных марок возможно, но нежелательно из-за неравномерности их растворения. Скорость растворения непассивирующихся анодов будет выше.

Во избежание загрязнения электролита анодным шламом никелевые аноды обязательно заключают в чехлы из хлориновой или полипропиленовой ткани. Предпочтение следует отдать полипропиленовой ткани, так как при случайном перегреве электролита выше 70°C хлориновая ткань может давать усадку со значительным увеличением плотности. Слишком плотная ткань затрудняет диффузию ионов никеля от анода в объём раствора настолько сильно, что пассивация никелевых анодов становится неизбежной даже при достаточно высокой концентрации ионов хлора.

В процессе работы поры в ткани в значительной мере забиваются нерастворимыми частицами шлама или гидроксидов, поэтому, в зависимости от интенсивности работы ванны никелирования, чехлы должны сниматься и простирываться от 1 до 4 раз в месяц. При снятии чехлов одновременно проводится визуальный контроль состояния анодов и, при необходимости, их замена.

*Мамаев В.И.*

**О замене воды другим теплоносителем для поддержания нужной температуры в процессе химического никелирования**  
*Can we use some other liquid instead of water in the water jacket to keep necessary temperature (97°C) in electroless Ni tank?*

**ВОПРОС:** Вопрос касается процесса химического никелирования. На нашем предприятии используется для химического никелирования фарфоровые бачки, которые нагреваются с помощью водяной рубашки. Но даже когда вода нагревается до 97°C, температура в бачке не выше 70°C (когда для Хим.Н нужно не меньше 86°C). Из-за толстой стенки самого бачка теплопередача очень

низкая. Поменять эти бачки мы не можем, поскольку их уже не производят. Можно ли заменить воду для нагревания фарфоровых котлов каким-то другим веществом с более высокой температурой кипения? Есть ли альтернативные методы?

**ПАО "КЦКБА", г.Киев**

**ОТВЕТ:** Ваша система нагрева раствора химического никелирования очень энергозатратна. В принципе, если ничего в конструкции не менять, то воду в рубашке можно заменить на глицерин. (Температура кипения глицерина выше 250°C). С целью снижения теплотерь за счёт испарения рубашку желательно герметизировать, а нагреваемый фарфоровый бачок закрывать крышкой.

С целью снижения энергозатрат на нагрев и поддержание температуры раствора целесообразно отказаться от нагрева через рубашку и нагревать раствор непосредственно в фарфоровом бачке с помощью нагревательных плит с тефлоновым (фторопластовым) покрытием. Промышленностью выпускаются плиты с тефлоновым покрытием с относительно низкой удельной мощностью (от 1,0 до 2, 2 Вт/см<sup>2</sup>). Плита площадью 10 дм<sup>2</sup> передаёт мощность, равную от 1 до 2,2 кВт. Такие плиты можно размещать как на дне ванны, так и вдоль стенок. Благодаря низкой удельной мощности вероятность перегрева раствора вблизи нагревательных плит практически отсутствует. Фторопласт является исключительно химически инертным материалом, поэтому он не может катализировать процесс саморазложения на своей поверхности. При такой модернизации воду в рубашке можно заменить на теплоизоляционный материал.

Как уже было описано в ответах на предыдущие вопросы, в настоящее время ванны для химического нанесения покрытий всё чаще изготавливают из титана или коррозионно-стойкой стали с их постоянной пассивацией от внешнего источника тока. Пассивация осуществляется путём анодной защиты металлического корпуса ванны. При этом корпус ванны соединяют с положительным полюсом источника тока, а отрицательный полюс соединяют с катодной пластиной из коррозионно-стойкой стали, погруженной в раствор. Суть анодной защиты заключается в сдвиге потенциала металла стенки ванны в положительную сторону, что приводит к невозможности восстановления на ней никеля и фосфора.

В качестве стационарных установок довольно часто используют установки типа УХН (установка химического никелирования). Особенностью таких установок является разделение ванны-реактора на две электрически изолированные части. Верхняя рабочая часть современ-

ных ванн-реакторов нагревается ТЭНами. В этой части ванны при повышенной температуре производится никелирование. Температура нагрева регулируется термодатчиком. В более ранних конструкциях обогрев верхней части электролита производился с помощью паровой рубашки. Достоинствами парового обогрева являются большая греющая поверхность и более низкая температура, что снижает вероятность саморазложения раствора из-за перегрева. Недостатком - является необходимость устройства паровой рубашки, подведения пара и отвода конденсата, а также сложность устройств для автоматического поддержания температуры рабочего раствора.

Нижняя часть ванны-реактора имеет водяную рубашку для охлаждения раствора и штуцер для его слива. Образующиеся в процессе реакции фосфиты опускаются в нижнюю холодную часть ванны.

В нижней холодной части ванны-реактора помещен катод анодной защиты (анодом является верхняя горячая часть корпуса ванны). Холодную и горячую части ванны разделяет полипропиленовая решетка, предназначенная для улавливания случайно упавших в ванну деталей. Кроме того, решётка уменьшает вероятность взмучивания отстоявшихся фосфитов. В верхней части установки закреплен механизм качания, и рейки, на которых подвешиваются детали. Механизм качания приводится в движение мотор-редуктором с эксцентриком на выходном валу. Ванна заключена в полый теплоизоляционный кожух, выполняющий одновременно функцию бортового отсоса. На кожух устанавливается крышка, предохраняющая раствор от испарения и загрязнения атмосферы цеха.

Установки химического никелирования выпускаются промышленностью.

Необходимо отметить, что на сайт [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru) поступало уже много аналогичных вопросов, ответы на которые можно посмотреть в рубрике «Вопросы-ответы».

**Мамаев В.И.**

**О температуре для удаления водорода после хромирования обойм подшипников**  
*Is temperature of 120-130 C sufficient for the removal of hydrogen from chromium-plated bearings?*

**ВОПРОС:** После хромирования обойм подшипников (ШХ-15) мы выполняем обезводороживающий отпуск при температуре 120-130 градусов (2-3) часа, достаточна ли эта температура? По



мнению наших металловедов превышение данной температуры может привести к снижению твердости металла. Хотелось бы знать Ваше мнение.

**ОАО "УЗГА"**

**ОТВЕТ:** Термообработка после хромирования сталей проводится, как правило, при 200-230°C в течение 2-3 часов (в зависимости от марки Ст.) Только при таких температурах водород полностью уходит из покрытия и подложки. Наличие водорода приводит к снижению усталостной прочности изделия на 20-30%. При 200°C снижение твердости Ст.ШХ15 происходит не более чем на 10%. Термообработку проводят и до хромирования для снятия остаточных напряжений, возникающих в Ст. в результате шлифования. В этом случае температура термообработки должна быть на 10-20°C ниже температуры отпуска для данного типа Ст. Для Ст.ШХ15 температура отпуска 150°C при температуре закалки -800°C.

*К.х.н. Солодкова Л.Н.*

### **Об образовании дефектов в ходе окраски хромированных оцинкованных деталей**

#### *On the defects of chromated zinc-plated parts in the course of enameling treatment*

**ВОПРОС:** Место: оборонное предприятие, цех гальванических и лакокрасочных покрытий. Проводится щелочное цинкование деталей в стандартном электролите состава: оксид цинка - 6-14 г/л; гидроксид натрия - 90-130 г/л; добавка Импульс Ц-2, аноды цинковые растворимые марки Ц1, Ц0. Далее следует хроматная пассивация. Далее окраска различными эмалями на два слоя. Суть проблемы: на поверхности эмали наблюдается "кипение", что-то вроде химической реакции. Достаточно крупные пузырьки, которые проявляются и на первом и на втором слое эмали (только при температурной сушке). Эмаль наносится в соответствии с ТТП по двум грунтам (ВЛ-02-фосфатирующей; АК-070-антикоррозионной). Эмали: меламинные, пентафталевые (хлорвинилполимерные при свободной сушке не "кипят"). Единственное, что сдерживает процесс кипения - грунт ФЛ-03К с температурной сушкой, но использование его не согласовано. Мной лично была проведена масштабная работа по проверке соблюдения технологического процесса, как на гальваническом, так и на малярном участке, не соблюдение

ТТП исключено. Обезводороживание проводится поголовно, электролиты приготовлены новые. Применяемые растворы осветления: азотная кислота 2-30 г/л; пассивации: бихромат натрия 25-35 г/л, азотная кислота 2-7 г/л, серноокислый натрий 12-15 г/л. Что интересно, краска по цинку без пассивации не "кипит".

#### **ОТВЕТ:**

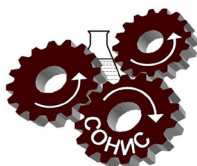
1. Хроматная пассивация на цинке предназначена, главным образом, для защиты покрытия и детали от атмосферной коррозии и применяется как самостоятельное покрытие. Под окрасочные технологии это не лучший вариант.

2. В вашем варианте предусмотрена фосфатирующая грунтовка ВЛ-02, что разумно, поэтому, хроматная пассивация становится излишней при условии, что ваши «оборонные» технологии допускают исключение хроматной пассивации. Ваш опыт с покраской непосредственно по цинку положительный. Однако при исключении хроматной пассивации, межоперационное хранение оцинкованных деталей перед окраской должно быть минимальным по времени, что определяется опытным путем. Может быть, техпроцесс цинкования следует завершить операцией «осветление» с последующей сушкой, надо испытать.

3. Ещё надо обратить внимание на температуры обезводороживания и горячей сушки ЛКП. Известно, что блестящие цинковые покрытия из щелочных электролитов склонны к вздутиям в виде мелких пузырей, особенно при толщинах свыше 15 мкм и при нагревании. Склонность к пузырению покрытия зависит также от применяемых блескообразующих добавок, их концентрации в электролите, подготовки поверхности, металла деталей и других факторов. Если дефекты ЛКП («кипение», образование пузырей) локализовано только в слоях краски, то п.3 можно игнорировать.

4. Следует также критически оценить необходимость в «поголовном» обезводороживании деталей для последующей окраски. Обычно обезводороживанию подвергают детали из высокопрочных углеродистых стали во избежание их охрупчивания, а не все подряд. На эту тему есть много публикаций, в том числе и в нашем журнале.

*К.т.н. Окулов В.В.*



## ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии  
Москва ▪ Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)  
<http://www.sonis-co.ru> ▪ E-mail: [info@sonis-co.ru](mailto:info@sonis-co.ru)

*Мы помогаем  
цеховым  
технологам  
находить  
оптимальные  
решения!*



Скляренко Андрей Викторович  
Исполнительный директор ООО «СОНИС»

ООО «СОНИС» поставляет  
блескообразующие и другие  
добавки, специальные  
химические композиции  
для различных процессов

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ (Zn)
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ (Cu)
- НИКЕЛИРОВАНИЕ (Ni)
- ХРОМИРОВАНИЕ (Cr)
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

## РХТУ им. Д.И. Менделеева

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ УЧАСТОК (ЦЕХ) БЕЗ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Для доведения содержания тяжелых металлов, хроматов и цианидов в сточных водах до ПДК необходимо решить две задачи:

- 1) Свести к минимуму суммарное количество каждого из этих компонентов в стоках.
- 2) Обеспечить необходимую степень разбавления при взаимном смешении разнородных сточных вод участка (цеха) и последующего соединения их с хозяйственными стоками.

Чем эффективнее удастся снизить занос этих ионов в ванны проточной промывки, тем успешнее решается первая задача. Вторую задачу решают применением локальных систем очистки индивидуальной для каждой точки, т.е. после каждой операции обработки деталей в растворах, содержащих ионы загрязнители.

Установка погружных электрохимических модулей (ПЭМ) в ваннах улавливания после всех операций нанесения гальванических и химических покрытий, пассивирования и снятия покрытий обеспечит выполнение обеих задач:

- примерно 10-кратное снижение выноса в каждой точке технологической цепочки;
- дополнительное многократное разбавление за счет объединения разно родных стоков.

Если по какому-то конкретному виду ионов значение ПДК в конечном стоке, тем не менее, превышено, то надо всего лишь установить дополнительную ванну улавливания и ПЭМ на конкретную операцию.

В условиях массового или крупносерийного производства необходимость очистных сооружений не устраняется, однако при наличии ПЭМ в ваннах улавливания многократно снижается нагрузка на очистные сооружения, (то есть их масштаб). Пропорционально уменьшается водопотребление, объем образующихся сточных вод и расход химикатов на их обезвреживание.

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С.С. по адресу 125047, Москва, Миусская площадь, 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Тел. (8 499) 978-56-51, моб. 8-916-616-96-99, факс (8 495) 600-29-64.

Email: [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru)

## ВЫПРЯМИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



## ПУЛЬСАР СМАРТ

### Повышенная надежность

- перераспределение нагрузки
- новая система охлаждения
- защита класса IP65
- 2 года гарантии

### Управление и автоматизация

- сенсорная панель управления
- совместимость с Пульсар ПРО
- подключение датчиков и исполнительных устройств
- гибкость настроек

### Эффективность

- коэффициент мощности  $\approx 0,97$
- стоимость обслуживания снижена в разы
- КПД  $\approx 90\%$

### Новая модульная система

- легкость конфигурирования
- облегчённая конструкция
- улучшенная эргономика
- простое обслуживание
- компактный размер

### Качество получаемого покрытия

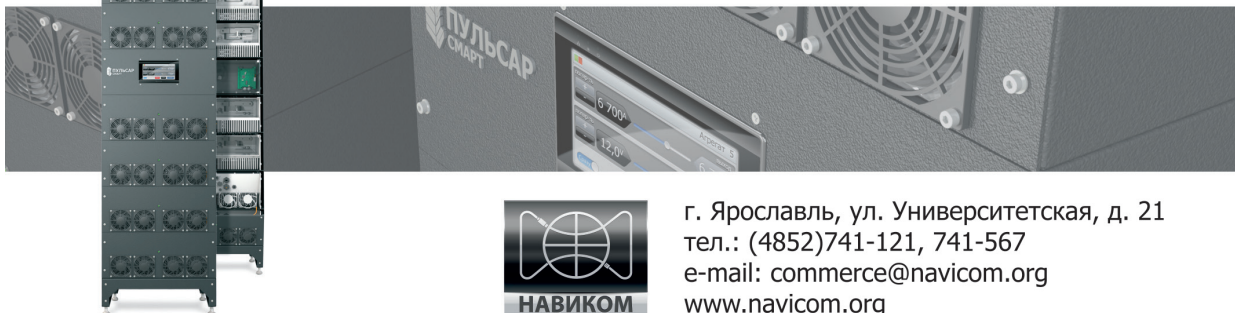
- равномерное нанесение
- ровная форма тока



## Безупречная и бесперебойная работа при максимальных нагрузках!

### Особенности:

- отправка подменного модуля в течение 1-го дня
- самостоятельная замена модуля за 30 минут
- увеличенное время наработки на отказ
- использование меньшей площади
- защищённость от внешней среды
- до 16 независимых выходов
- легкость управления
- высокий КПД и cosφ
- модульная система
- ток без пульсаций



г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21  
тел.: (4852)741-121, 741-567  
e-mail: [commerce@navicom.org](mailto:commerce@navicom.org)  
[www.navicom.org](http://www.navicom.org)

# Совершенные поверхности наша страсть

Озеро Мэтесон в Новой Зеландии имеет идеальную поверхность. Природа и окружающие горы отражаются в нем один к одному. Совершенство природы является идеальным образцом для подражания при создании наших покрытий.

«Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов электролитов и анодов, используемых для облагораживания поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) – мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

[www.umicore-galvano.com](http://www.umicore-galvano.com)



The world of noble  
and functional surfaces

Для нее  
- это удобная «молния».

Для нас  
- это функциональное покрытие.

Основное назначение металлических покрытий состоит в эстетическом и функциональном совершенствовании поверхностей, на которые они наносятся. «Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов и электролитов для технологий финишной обработки поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) - мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

[www.umicore-galvano.com](http://www.umicore-galvano.com)



The world of noble  
and functional surfaces

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте  
оборудование

**SERFILCO!**

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угольные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



**POPOV Consulting**

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия  
Тел./факс: (495)968-10-49, (499)259-24-55,  
E-Mail: [popov@popovconsulting.com](mailto:popov@popovconsulting.com)  
[www.serfilcoequipment.popovconsulting.com](http://www.serfilcoequipment.popovconsulting.com)



### ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Фирма UMICORE (Германия) - ведущий в Европе разработчик, производитель и продавец технологий и электролитов для нанесения гальванических покрытий из драгоценных и основных металлов, соединений драгоценных металлов, платинированных анодов.



- **AURUNA®** - электролиты золочения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Серия AURUNA® включает следующие процессы: гальваническое, иммерсионное золочение, прямое нанесение золота на нержавеющую сталь, электролитическое золочение.
- **ARGUNA®** - разработаны и производится целый ряд электролитов серебрения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Покрытия из серебра обладают специальными оптическими и электрическими свойствами.
- **MIRALLOY®** - процесс нанесения сплава медь-олова и медь-олово-цинк в качестве защитного и декоративного покрытия с целью замены никелевого покрытия.
- **NIRUNA®** - процесс нанесения на печатные платы химического никеля и иммерсионного золота. Химически осажденные покрытия никеля и золота отличаются оптимальной защитой от коррозии, хорошо подвергаются паянию и бондеризации.
- **AURUNA-FORM®** - процесс гальванопластики при изготовлении ювелирных изделий
- **PLATINODE®** - специальные фигурные аноды, стойкие в коррозионных средах для электроосаждения драгоценных металлов, платинированные молибденовые ленты и проволоки для светотехнической промышленности.



### ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

Фирма MAZURCZAK (Германия) - одна из ведущих европейских фирм, специализирующихся на производстве теплоэлектронагревателей, в том числе для гальванического производства. Нагревательные элементы подходят для любых производственных условий и нагревают жидкости, расплавленные массы, пары и газы. Фирма MAZURCZAK предлагает широкий спектр нагревателей, датчиков, вспомогательного оборудования производимого компанией, в том числе:



- Нагреватели для ванн ROTKAPPE для нагрева всех технологических сред и для различных областей применения.
- Нагревательные стержни из PTFE GALMAFORM и GALMAFLEX предназначенные для прямого электрического нагрева в установках и резервуарах, где требуются самые маленькие размеры и отличная степень устойчивости по отношению к сильно агрессивным технологическим растворам.
- Тефлоновые нагревательные элементы GALMATERM для прямого электрического нагрева установок и резервуаров, где требуются небольшие размеры, высокая производительность и отличная степень устойчивости по отношению к агрессивным технологическим растворам.
- Патронные нагревательные элементы CALOR для прямого нагрева жидкостей, расплавленных масс, паров и газа.
- Поплавковые датчики уровня жидкости, электроконтактные зонды уровня, датчики температуры и соответствующая электроника для регулирования и контроля температуры и уровня раствора.



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:  
ЗАО "ХИМСНАБ"  
420030, г. Казань, ул. Набережная, 4 тел.: (843) 214-52-25  
E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ, МОНТАЖ, ПУСКОНАЛАДКА И СЕРВИСНОЕ  
ОБСЛУЖИВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ЛЮБОЙ СЛОЖНОСТИ**



Основанное в 1941 году Открытое акционерное общество «Тамбовгальванотехника» имени С. И. Лившица (ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица), с 1961г - специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий.

С февраля 2012 года ОАО «ТАГАТ» входит в группу компаний «АРТИ».

- Предлагаем гальваническое оборудование любой сложности со сдачей “под ключ”, в том числе многопроцессные линии с компьютерной системой управления, системы водоподготовки, очистные сооружения, системы приточной и вытяжной вентиляции.
- ОАО «ТАГАТ» владеет 84 авторскими свидетельствами на изобретения, многочисленными патентами и свидетельствами на промышленные образцы гальванического оборудования.
- Изделия проектируются, изготавливаются и сдаются под конкретные технические условия заказчика.
- Осуществляем поставки отдельных узлов гальванооборудования для ремонтных нужд, реставрации и модернизации (фильтровальные установки, специальные химстойкие насосы, воздушные фильтры, источники питания).
- ОАО «ТАГАТ» предоставляет своим потребителям информационную поддержку в поиске и выборе поставщиков расходных материалов, в том числе блескообразующих добавок и специальных композиций для гальванических процессов.
- ОАО «ТАГАТ» применяет широкий спектр полимерных материалов и металлов (полипропилен, полиэтилен, фторопласт, поливинилхлорид, нержавеющие стали и сплавы, титан, медь и другие).

ОАО «ТАГАТ» им. С.И.Лившица предлагает:

- Линии автооператорные автоматические и механизированные.
- Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.
- Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства.
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме.
- Установка хромирования длинномерных штоков.
- Средства малой механизации.
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий.
- Лабораторные установки.
- Автооператоры подвесные, порталные и консольные.
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий.
- Корзины титановые для анодов различных типоразмеров.
- Сушильные камеры для сушки мелких деталей насыпью.
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений.
- Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.
- Ванны и ёмкости.
- Системы приточной и вытяжной вентиляции из различных материалов.

**Наш адрес:**

392030, Россия, г.Тамбов, Моршанское шоссе, 21  
Телефон: 8 (4752) 53-25-03, 8 (4752) 53-70-03, 8 (4752) 53-18-89  
факс: 8 (4752) 45-04-15,  
e-mail: market@tagat.ru, office@tagat.ru

<http://www.tagat.ru>, <http://tagat.pф>

**ОАО «ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА»  
имени С.И.Лившица**

**БЫТЬ ПЕРВЫМ, СОЗДАВАЯ ЛУЧШЕЕ**





## Научно-производственное предприятие

# «ЭКОМЕТ»

Компания «ЭКОМЕТ» производит и поставляет эффективные блескообразующие добавки и специальные композиции для гальванических производств и химической обработки металлов, а также предлагает к внедрению современные технологии, которые используются многими предприятиями России и стран СНГ. Компания «ЭКОМЕТ» является эксклюзивным представителем в России фирмы **COVENTYA**, которая предлагает составы для гальванических процессов, используемые ведущими мировыми производителями.

*Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:*

- **обезжиривание, травление, совместное обезжиривание-травление**, для всех металлов, в том числе эффективные «холодные» растворы;
- **цинкование**: щелочное, слабокислое, сплавы цинка;
- **пассивация цинка**: радужная, желтая, черная, оливковая, бесцветная (голубая), **пассивация на соединениях хрома (III)**; пассивация без соединений хрома; составы для усиления защитной способности цинковых покрытий с пассивацией;
- **никелирование**: блестящее, матовое, коррозионностойких сталей, химическое;
- **меднение (бесцианидное)**: блестящее, пирофосфатное, для защиты от цементации;
- **оловянирование**: кислое, щелочное, сплав олово-висмут;
- **хромирование**: износостойкое, декоративное, черное;
- **холодное чернение** (черное оксидирование) стали, чугуна, меди;
- **многослойные покрытия**, в том числе по алюминию;
- **обработка алюминиевых сплавов**: обезжиривание-травление (в том числе кислое), хро-матирование, бесхроматное оксидирование под окрашивание, анодирование (в том числе цветное), холодное наполнения анодного оксида, окрашивание анодных пленок, химическая и электрополировка алюминия, матирование, травление и др.;
- **ингибиторы**: для растворов травления стали, для временной консервации деталей;
- **электрофоретические лаковые покрытия** (бесцветные и цветные);
- **покрытия драгметаллами** – бесцианидные электролиты;
- **пассивирование и электрополирование** нержавеющей сталей;
- **фосфатирование** стали и алюминия, пропитка для фосфатных покрытий (вместо масла);
- **подготовка металлов к окраске**, в том числе порошковыми материалами;
- **разработка технологий покрытий и обработки металлов** по заданию заказчика.

*Предлагаем следующее оборудование:*

- **выпрямители** (промышленные и лабораторные), в том числе выпрямители модульного типа фирмы **KRAFTELEKTRONIK** (Швеция);
- **теплообменники** (погружные и выносные) фирмы **CALORPLAST** (Германия) для нагрева или охлаждения ванн;
- **ячейки Хулла** в полной комплектации;
- **фильтровальные установки и насосы**, картриджи к ним;
- **нагреватели (ТЭНы)** для ванн из различных материалов и терморегуляторы;
- **полипропиленовые ванны, резервуары и небольшие гальванические линии с ручным управлением** собственного изготовления.

*Оказываем предприятиям помощь в подборе и заказе нового оборудования для современных технологических процессов. Выполняем работы по созданию новых и модернизации существующих гальванических цехов и участков, очистных сооружений.*

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»

Телефоны/факсы: (495)955-45-54, 954-86-61, 955-40-33 (офис), 545-58-56 (склад)

Мобильные телефоны: (495) 790-82-63 (группа технологов), 8-903-758-28-90 (офис)

Http:// [www.ecomet.ru](http://www.ecomet.ru), E-Mail: [info@ecomet.ru](mailto:info@ecomet.ru)



**ЭЛМА**  
торговый дом

Тел./факс: многоканальный:  
+7 (812) 490-75-03,  
+7 (812) 921-48-02  
info@td-elma.ru www.td-elma.ru

**ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ БЫСТРО И КАЧЕСТВЕННО**

## Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

### Технологии и оборудование «под ключ»

а также любой этап цикла:  
проектирование, изготовление,  
авторский надзор, поставка,  
шефмонтаж, запуск в эксплуатацию,  
обучение персонала

Более подробную информацию Вы можете получить  
на нашем сайте: [www.galvanochrom.ru](http://www.galvanochrom.ru)  
по электронной почте: [manager@galvanochrom.ru](mailto:manager@galvanochrom.ru)  
по телефону: +7 (812) 336-93-82

**Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!**

**ГАЛЬВАНОХРОМ**  
GALVANOCHROME  
Санкт-Петербург



УДК 541.182.023:669.2

## **Особенности процессов получения порошков сплавов железо-никель и железо-молибден при высоких плотностях тока**

**Бусько В.И., Зверев А.А., Кузнецов В.В.**

**Ключевые слова:** высокодисперсные системы, порошки, никель, железо, оксиды молибдена.

Исследован процесс электрохимического получения порошков сплава железо-никель. Показано, что состав сплава соответствует соотношению молярных концентраций железа и никеля в растворе, применявшемся для электроосаждения. Сделано предположение, что в условиях высоких плотностей тока, сопровождающихся сильным разогревом электролита, ингибирующая адсорбция частиц различной природы на поверхности никеля снижена, и ее влияние на процесс электроосаждения сплава отсутствует. При попытке электроосаждения сплава железо-молибден был получен материал, содержащий оксиды молибдена. Это может быть вызвано тем, что в условиях высоких температур раствора не происходит образования адсорбированного комплекса, необходимого для полного восстановления соединений молибдена до металла.

## **Specific Features of the Process of Electrolytic Fe-Ni and Fe-Mo Powder Production at High Current Densities**

**Busko V.I., Zverev A.A., Kuznetsov V.V.**

**Key words:** nickel, iron, dispersed systems, powders, molybdenum oxide.

Electrolytic process of Fe-Ni powder formation was studied. The composition of the powder was shown to correspond to the molar ratio of Fe-to-Ni in the solution (Fig.1) Ni-Fe powder was found be a solid solution of Fe in Ni not containing any oxides (Fig.2). At high current densities, high solution temperatures and in the absence of inhibiting adsorption of various particles deposition process being proceeds not uninfluenced by any foreign particles. In the experiment with Fe-Mo systems the cathodic deposit obtained contained some molybdenum oxides, probably due to the absence of adsorbed molybdenum complex which could be discharged to produce molybdenum metal.

Исследования по получению электролитических сплавов железа продолжают оставаться актуальными [1]. Особенный интерес представляет получение сплавов в дисперсном состоянии. Такие порошки могут быть использованы в порошковой металлургии и в качестве активного слоя гетерогенных катализаторов. Возможно применение высокодисперсных систем, полученных электролизом, как компонентов композиционных материалов, в том числе специальных красок.

В отношении процесса электроосаждения сплавов железа, в частности, системы Fe-Ni, в литературе до сих пор нет окончательной ясности. Например, в [1] отмечается, что при электроосаждении сплава железо-никель в гальваностегии наблюдается эффект «аномального» осаждения [1,2]: полученные покрытия обогащены железом; отношения атомных долей железа и никеля ( $x(\text{Fe})/x(\text{Ni})$ ) в растворе и в катодном осадке существенно отличаются. С другой стороны, в работах [3,4] сообщается, что состав катодного осадка при электрокристаллизации сплавов металлов группы железа определяется лишь соотношением молярных концентраций солей металлов в растворе и не зависит от других условий электролиза; отношение атомных долей металлов группы железа в покрытии и растворе одинаково. Практически отсутствуют сведения о влиянии концентрации солей металлов в растворе на химический состав порошкообразных сплавов железа, полученных электролизом.

Противоречивость литературных данных стимулирует проведение дальнейших исследований в области электроосаждения сплавов металлов группы железа. Предполагают [1], что эффект «аномального» осаждения связан с адсорбцией частиц различной природы на поверхности свежесожденного никеля, что ингибирует процесс его электроосаждения. А.Т. Ваграмян называет такое явление «ингибирующей адсорбцией» [5]. Ингибирующая адсорбция резко снижается при повышении температуры раствора, например, при 115°C Ni-электрод характеризуется обратимостью [5]: все адсорбированные на поверхности металла частицы десорбируются, и ток обмена никеля сильно возрастает. В условиях электрохимического получения порошков, характеризующихся высокой объемной плотностью тока, происходит сильный разогрев электролита. Возможно, что в таких условиях эффект ингибирующей адсорбции будет снижен, что, в свою очередь повлияет на состав получаемого на катоде порошка.

Цель работы – установить закономерности образования на катоде порошков Fe-Ni, сделать вывод о роли ингибирующей адсорбции в этом процессе, определить возможность применения

установленных закономерностей в случае электроосаждения сплавов металлов группы железа с молибденом, когда адсорбционные явления на поверхности электрода также очень важны.

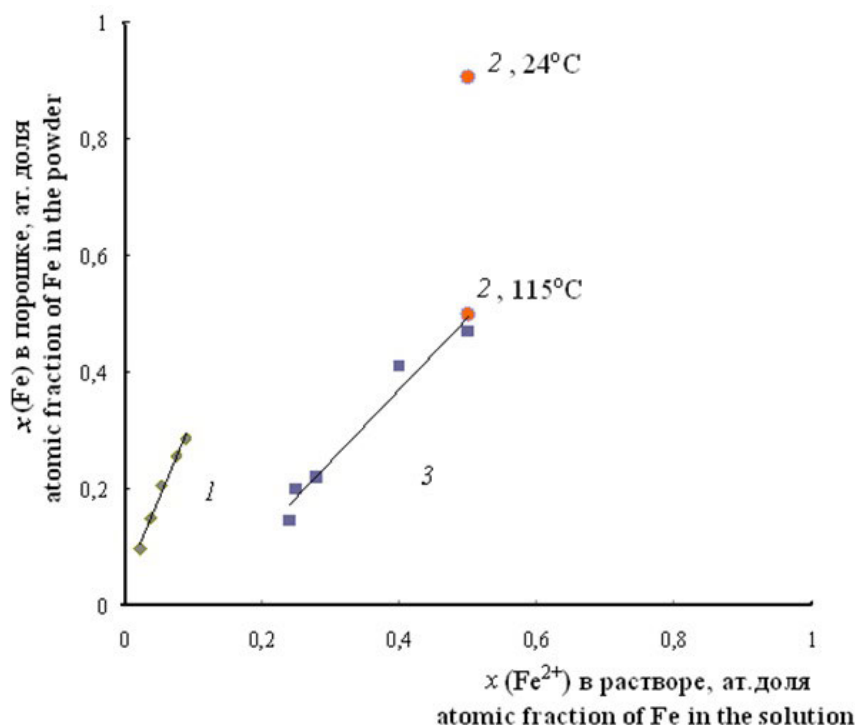
### **Методики исследования**

Получение электролитических порошков проводили из растворов, содержащих (моль/л):  $\text{FeSO}_4$  – 0.06 ... 0.17 и  $\text{NiSO}_4$  – 0.15 – 0.55. Добавлением серной кислоты доводили pH до 1.0. Соотношение атомных долей ионов железа и никеля в растворе варьировали в пределах от 1/1 до 1/3. Состав раствора для получения сплавов Fe-Mo приведен в [6].

С целью достижения высоких плотностей тока в качестве катода использовали сечение медного провода с изолированной боковой поверхностью. Такой точечный катод [7] имел геометрическую площадь поверхности 3 мм<sup>2</sup>. Осаждение сплавов металла осуществляли в гальваностатическом режиме при плотностях тока (в расчете на геометрическую площадь поверхности катода) 80–100 А/см<sup>2</sup>, что на несколько порядков превышает плотности тока, применяемые в гальваностегии. В таких жестких условиях электролиза наблюдались значительное выделение водорода, сильный разогрев электролита (в прикатодной области температура достигала 100°C) и возникновение разрядов электролитной плазмы. Образующийся при электролизе дендритный осадок отделяли, промывали и сушили стандартным образом. Гравиметрически определяли массу полученного осадка, его химический состав определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой AES ICP после растворения осадка в азотной кислоте (осч). На основе данных о массе полученного осадка и атомных долях металлов в нем рассчитывали выход по току сплава металлов.

### **Экспериментальная часть**

Атомная доля железа в порошках Fe-Ni практически полностью совпадала с его атомной долей в электролите (величиной  $\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{Ni}^{2+})}$ , рис.1, кривая 3). Это принципиально отличалось от результатов работы [1], авторы которой проводили электроосаждение сплава Fe-Ni при значительно меньших плотностях тока и температуре 60°C. Следовательно, можно утверждать, что в условиях высоких катодных плотностей тока эффект «аномального» электроосаждения отсутствовал; количество как более электроположительного, так и более электроотрицательного металла в сплаве соответствовало молярным концентрациям их солей в растворе. По-видимому, это связано с тем, что в условиях, реализованных в настоящей



**Рис. 1.** Зависимость атомной доли железа в катодных осадках Fe-Ni от его атомной доли в растворе (пояснения в тексте): 1. – по результатам работы [1], температура 60°C; 2. – по данным Ваграмяна А.Т. [5]; 3. – по данным авторов  
**Fig.1.** The effect of temperature on the atomic fraction of Fe in the deposit as a function of its molar fraction in the solution. 1. – from the data in [1]; 2. – found by Vagramyan A.T. [5]; 3. – found in the present research

работе, ингибирующая адсорбция на поверхности Ni была существенно снижена.

Интересно сопоставление полученных данных с результатами, представленными в [5]. Оказалось, что состав полученных осадков гораздо ближе к результатам, полученным при температуре 115°C (авторы [5] проводили электроосаждение в автоклаве). В условиях столь высокой температуры раствора ингибирующая адсорбция различных частиц на поверхности катода не происходила, и состав сплава определялся лишь концентрацией солей металлов в электролите. По-видимому, именно такие условия были реализованы и в настоящей работе. Очень сильный разогрев электролита, вызванный высокими объемными плотностями тока, привел к тому, что в прикатодной области температура раствора достигала 95-100°C.

Использование высоких плотностей тока для электроосаждения приводило к возникновению диффузионных ограничений по ионам металлов. Это может привести к заметному снижению выхода по току (ВТ) сплава Fe-Ni. Уменьшение выхода по току действительно происходило, однако следует отметить, что он оставался достаточно высоким (~30%). Парциальная плотность тока электрокристаллизации металлов была

весьма высока (например,  $i_{Ni} = i_{общ} \times ВТ \times x(\text{Ni}) = 90 \times 0.30 \times 0.6 = 15 \text{ A/cm}^2$ , то же самое справедливо и для электроосаждения железа).

Интенсификации процесса получения металлических порошков способствовали интенсивное выделение водорода и разогрев электролита, что приводило к эффективному перемешиванию диффузионного слоя и, как следствие, к повышению диффузионных токов электроосаждения железа и никеля.

Согласно данным химического анализа полученные сплавы в основном содержали металлические железо и никель (а не их гидратированные оксиды). Сумма  $x(\text{Fe})$  и  $x(\text{Ni})$ , по данным химического анализа, была близка к 100%. Синтезированные порошки характеризовались удовлетворительной удельной электропроводностью (не менее 100 См/м). С учётом пористости измеряемого образца и сопротивления контактов между частицами истинная электропроводность значительно выше, что предположительно соответствует проводимости сплавов в компактном состоянии. При  $x(\text{Fe})=0.4$ , согласно данным рентгенофазового анализа ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), полученные системы представляют собой твёр-

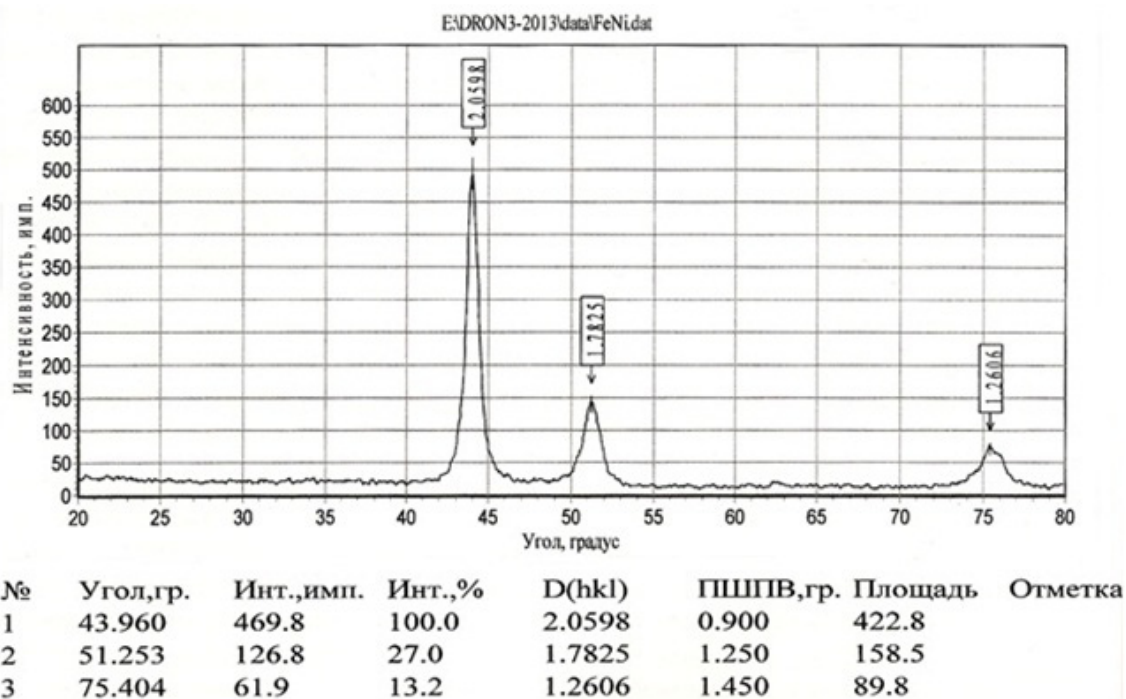


Рис. 2. Дифрактограмма образца порошка сплава Fe-Ni  $x(\text{Fe})=0.4$ . Пояснения в тексте.

Fig.2. Diffractogram of a powder sample Fe-Ni,  $x(\text{Fe})=0.4$

дые растворы Fe в Ni и практически не содержат оксидов (рис.2).

Удельная поверхность полученных порошков высока и, согласно данным БЭТ, составляет  $\sim 11\text{ м}^2/\text{г}$ . Коэффициент корреляции изотермы низкотемпературной адсорбции азота в координатах уравнения БЭТ составил 0.999, что свидетельствует о применимости уравнения БЭТ для измерения  $S_{\text{уд}}$  порошка. Средний размер частицы в предположении модели сфер равного диаметра составил 71 нм. Принимая во внимание, что на самом деле частицы порошка имеют форму весьма далёкую от сферической, данный результат следует считать ориентировочным. Размер ОКР по дифрактограмме (из физического уширения рефлексов по методу Вильямсона-Холла, по уравнению Шерера) составил 20-30 нм. Учитывая, что форма частиц отличается от сферической, такое совпадение можно считать удовлетворительным. Следовательно, можно утверждать, что частицы порошка имеют размер порядка десятков нанометров.

На основании экспериментов проведённых с порошком Fe-Ni, была показана важность адсорбционных явлений на поверхности металлов группы железа, что и объясняет наличие или отсутствие эффекта «аномального» осаждения.

Адсорбционные явления важны и в случае «индуцированного осаждения», т.е. получения

сплавов молибдена и вольфрама. По этой причине было интересно проследить зависимость формирования этих сплавов в условиях получения металлических порошков (высокие плотности тока). Ранее [6] для сплава Fe-Mo было показано, что, если проводить электролиз при  $i$  0.05 – 0.20 А/см<sup>2</sup>, то молибден в состав осадка включается в металлическом состоянии, то есть происходит катализируемое соединениями железа восстановление  $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(0)}$ . В отсутствие металла группы железа на катоде удаётся получить лишь оксиды молибдена, содержащие металл в промежуточных степенях окисления. Каталитическое воздействие металлов группы железа обычно объясняют образованием адсорбированного на поверхности электрода интермедиата (координационного соединения) приблизительного состава  $\text{Ni(I)Mo(VI)O}_2\text{Cit}$  [8].

При попытке получить сплав железо-молибден в условиях высоких плотностей тока, что сопровождалось сильным разогревом раствора, оказалось, что на катоде образовался осадок, состоящий из железа и оксидов молибдена. Его электропроводность была крайне низкой, однако ферромагнитные свойства обнаруживались, что свидетельствовало о наличии некоторого количества металлического железа в порошке. Большое количество оксидов молибдена в катодном осадке свидетельствовало о том, что образование

адсорбированного интермедиата, нужного для полного восстановления молибдена до металла, в условиях высоких температур затруднено, и полного восстановления молибдена не происходит.

Таким образом, получение электролитических порошков при высоких плотностях тока в условиях электролитных плазменных разрядов позволяет исключить ингибирующую адсорбцию на рабочей поверхности катода, реализовать диффузионный режим и получать состав порошка сплава металлов группы железа, соответствующий соотношению компонентов в электролите. При попытке получить порошок сплава железо-молибден обнаружено отсутствие «индуцированного» осаждения металлического молибдена, вследствие исключения адсорбции интермедиата на поверхности катода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 14-03-00813).*

### **Список литературы**

#### **References**

1. Данилов Ф.И., Скляр И.В., Скляр Ю.Е. Электроосаждение сплава Ni-Fe из метансульфонатных электролитов. // Электрохимия. 2014. Т.50. №3. С.326-330.  
Danilov F.I., Sklyar I.V., Sklyar Yu.E. Electrodeposition of Ni-Fe alloy from metansulfonate electrolyte. Electrochemistry. 2014. v.50. №3. P.326-330.
2. Landolt D. Fundamental Aspects of Alloy Plating. // Plating and Surface Finishing. 2001. V.88. P. 70-79.
3. Юрьев Б.Н. О зависимости состава электролитического сплава от условий электролиза. // ЖПХ. 1974. Т.47. №10. С.2232-2236.  
Yurjev B.N. Effect of Process conditions on the alloy composition. J.Appl.Chem. 1974. T.47. №10. P.2232-2236.
4. Юрьев Б.П., Голубков Л.А. Электролитический способ получения двухкомпонентного порошка кобальт – никель. // Труды Ленинградского Ордена Ленина политехнического института имени М.И.Калинина. 1969. №296. С.14-21.  
Yurjev B.P., Golubkov L.A. Electrolytic process for the formation of Co-Ni powder. Pros. Polytechnic Institute, Leningrad, 1969. №296. P.14-21.
5. Ваграмян А.Т., Жамагорцянц М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., Изд. «Наука», 1969.

Vagramyan A.T., Zhamagortsants M.A. Electrodeposition of metals and inhibiting adsorption. М., Nauka, 1969.

6. Кузнецов В.В., Голянин К.Е., Ляшенко С.Е., Ляхов Б.Ф. Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве катодного материала при электрохимическом получении водорода. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т.XXI. №4. С.18-23.  
Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Lyashenko S.E., Lyakhov B.F. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy and prospects of it's use as cathodic material in the electrochemical production of hydrogen. J. Electroplating and Surface Treatment. 2013. v.XXI. №4. P.18-23.
7. Бусько В.И., Гамбург Ю.Д., Жуликов В.В., Коныхов В.Ю. Микрокатоде для получения электролитических порошков металлов. Коррозия: материалы, защита. 2013. №11. С.1-3.
8. Busko V.I., Gamburg Yu.D., Zhulikov V.V., Konukhov V.Yu. Microcathodes and it use for the production of electrolytic metal powders. Corrosion, materials, protection. 2013. №11. P.1-3.
9. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codepositon. III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron // Journal of Electrochemical Society. 1997. V. 144. P. 1672-1680.

#### **Сведения об авторах**

**Бусько Владимир Иосифович** – к.т.н, ведущий инженер, кафедра физической химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047 Москва, Миусская пл.,9; тел.: +7-499-978-9937.

**Зверев Александр** – студент

**Кузнецов Виталий Владимирович** – д.х.н., профессор, кафедра общей и неорганической химии. E-mail: vitkuzn1@mail.ru; моб.тел.: +7-915-067-83-49.

#### **Information about authors**

**Busko Vladimir I.** – acc.prof., cand.Sci., Dept.of physical chemistry, Mendeleev University of Chemical Thecnology of Russia, 125047, Moscow, Russian Federation, Miusskaya sq. 9.tel.: +7-499-978-9937.

**Zverev Alexander** – student

**Kuznetsov Vitalyi** – Dr of Sci., professor, Dept, of inorganic chemistry; E-mail: vitkuzn1@mail.ru; mob.tel.: +7-915-067-83-49.

## **Исследование совместного действия различных добавок на процесс электроосаждения цинка из цинкатного электролита**

**Окулов В.В., Солодкова Л.Н.**

**Ключевые слова:** цинкование щелочное электролитическое; органические добавки; эффективность действия органических добавок

В работе проведено сравнение эффективности действия добавки 1-го поколения и альтернативных добавок, а также оценена их совместимость.

Оценка эффективности действия органических добавок и их совместимости в электролите цинкования проводилась методом циклической вольтамперометрии со стравливанием осадка (CVS) на приборе КОРИАН.

## **On the Effects of Combined Action of Several Additives in the Electrodeposition of Zinc from Zincate Bath**

**Okulov V.V., Solodkova L.N.**

**Key words:** electrolytic alkaline zinc; organic additives; effectiveness of organic additives.

The effectiveness of an additive №1 belonging to the first generation as well as that of alternative additives №№ 2, 3 was evaluated individually (Fig. 1) and in combinations in order to determine their compatibility. Cyclic voltammetry and stripping of deposits (CVS) using “Korian” device were used as experimental methods. A degree of the inhibition of the cathode process expressed in per cent, A,%, was taken as a quantitative characteristic of the inhibiting or accelerating action produced by an additive (Figs. 2-4). A may also be used to express the effect of an additive on the uniformity of zinc deposits and on the bath throwing power. Each of the additives tested produces maximum effect at a particular concentration, and at recommended concentration each of the additives produced similar effect on the electrodeposition process. Maximum A value is close to 93-96%. Over the range of concentrations studied all additives turned to be incompatible – their mixtures produce negative effect on the coatings quality and on the current density operating range (Figs. 5-7, Table). Possible cause for this may be competition in their adsorption on the cathode surface.



### **Введение**

В настоящее время в технологии щелочного цинкования в качестве функциональных (блескообразующих) добавок нашли применение различные органические полимеры, содержащие четвертичные атомы азота, в сочетании с веществами, улучшающими внешний вид покрытия.

В практике применения цинкатных электролитов часто возникает необходимость применения блескообразующих добавок разных поставщиков в зависимости от конъюнктуры рынка. Поставщики добавок, как правило, справедливо не рекомендуют совмещать предлагаемые ими добавки с другими. В этом случае вынужденная смена поставщика добавки сопровождается заменой всего электролита новым или трудоемкая полная очистка под новый процесс.

Однако в действующем производстве крайне желательным условием для замены одной добавки на другую, была бы их функциональная совместимость, чтобы избежать замены электролита. Тогда процедура замены сведется к корректировке электролита заменяющей добавкой в процессе работы без остановки производства и постепенному замещению одной добавки другой. Качество цинкового покрытия при этом не должно пострадать.

В отечественном машиностроении массовое применение бесцианидных технологий цинкования связано с развитием Волжского автозавода, когда была проведена масштабная замена весьма эффективных цианидных электролитов цинкования на бесцианидные. В 1975-1980 годах с этой целью был разработан цинкатный электролит с блескообразующей добавкой, синтез которой базировался на поликонденсации циклического амина и эпихлоргидрина [1]. Образующийся низкомолекулярный полимер содержит четвертичные атомы азота в необходимой для электролитического цинкования форме. Процесс позволил успешно заменить цианидные электролиты на цинкатные и обеспечить высокую экологичность производства. Добавку для нового цинкатного электролита применяют в промышленности на протяжении уже более 35 лет и её можно условно отнести к добавкам 1-го поколения,

В конце прошлого века в промышленности стали применяться альтернативные добавки на основе синтеза других соединений, например, полимеров тетраалкиламмониевых солей. Ряд про-

дуктов такого типа можно, опять же очень условно, назвать добавками 2-го поколения.

При электроосаждении цинка полимеры 1 и 2 поколений по-разному влияют на катодный процесс, что и определяет технологические свойства электролитов цинкования и свойства осаждаемого покрытия.

В данной работе проведено сравнение эффективности действия добавки 1-го поколения, обозначенной под №1 и альтернативных добавок под №2 и №3, а также оценена их совместимость.

### **Методика экспериментов**

Исследования проводились в электролите состава (в г/л): ZnO 10, NaOH 120, с различным содержанием добавок (или их смесей) – до 10 мл/л.

Оценка эффективности действия органических добавок (А, %) и их совместимости в электролите цинкования проводилась методом циклической вольтамперометрии со сравнением осадка (CVS) на приборе КОРИАН [2, 3]. Под А подразумевается степень торможения (или ускорения) катодного процесса под действием органического вещества, выраженная в процентах. Величина А может служить количественной характеристикой действия органического вещества на условия получения равномерных осадков цинка и повышение рассеивающей способности электролита.

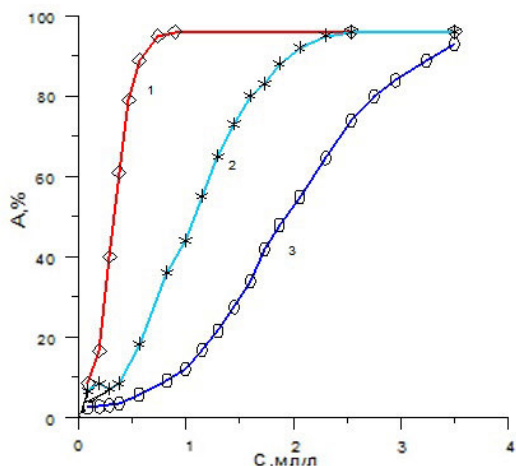
Катодные потенциодинамические поляризационные кривые снимались на приборе КОРИАН на вращающемся со скоростью 2000 об/мин цинковом микрокатоде (поверхность  $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ). Скорость сканирования потенциала составляла 100 мВ/сек.

Оценка совместимости добавок была проведена также в угловой ячейке Хулла (объем 267 мл) при токе 2А в течение 10 минут в цинкатном электролите при содержании каждой добавки и их смесей 10мл/л.

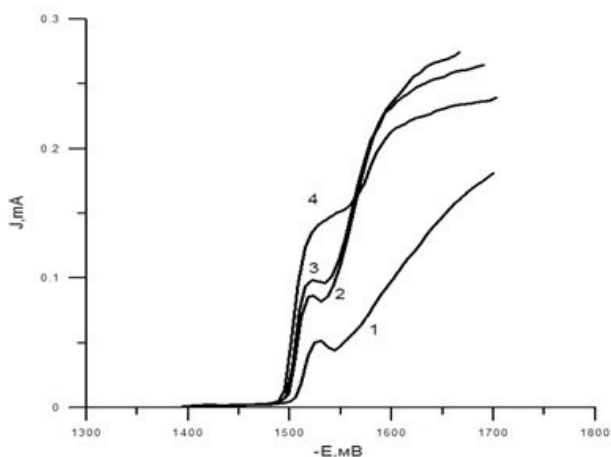
### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

#### *Исследование эффективности добавок*

Эффективность А с увеличением концентрации добавок в цинкатном электролите, как и следовало ожидать, возрастает (рис.1), но зависит от природы добавки. Так, при содержании 0.3 мл/л эффективность действия добавки 1 составляет уже 40%, добавки 2 – только 7%, а добавки 3 всего 4,5%. Это наглядно демонстрируют потенциоди-



**Рис. 1.** Эффективность действия (А) добавок в электролите цинкования в зависимости от концентрации добавок 1, 2 и 3  
**Fig.1.** Efficiency (A) of additives as a function of their concentration



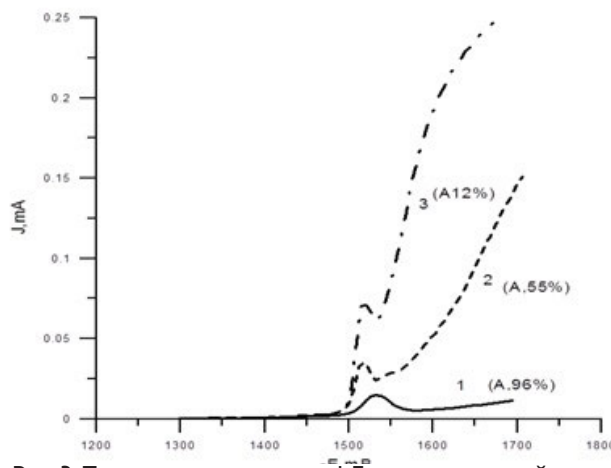
**Рис. 2.** Потенциодинамические I-E кривые 1 – 3 катодной поляризации в электролите с добавками 1, 2 и 3 по 0,3мл/л и без добавки – кривая 4 (V=100мВ/с)  
**Fig.2.** Potentiodynamic curves I-E: 1. – with additives 1, 2, 3 0,3 ml/l; 4. – without additives (V=100 mV/s)

намические катодные кривые: добавка 1 существенно увеличивает катодную поляризацию, в то время как действие добавок 2 и 3 еще мало (рис.2).

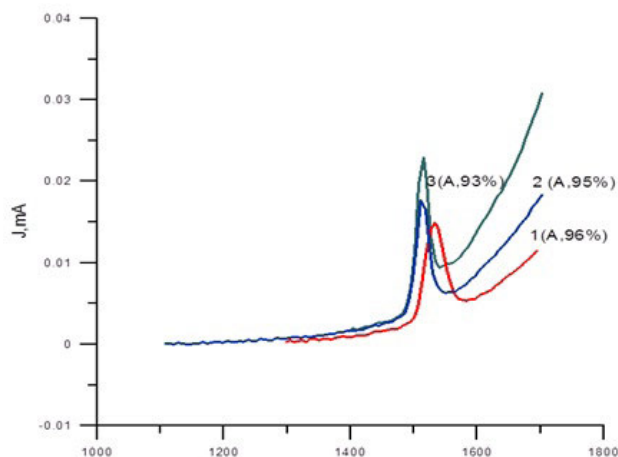
Сравнение ингибирующего действия добавок на катодную поляризацию и эффективность процесса при одинаковой концентрации 1.0 мл/л (рис.3) показывает максимальное влияние добавки 1 и меньшее добавок 2 и 3.

Максимальная эффективность процесса (A=93-96%) достигается при концентрации добавки 1 = 0.74 мл/л, в то время как для добавок 2 и 3 при концентрациях в 3-4 раза выше – 2.3 мл/л и 3,5 мл/л (рис. 1).

Таким образом, при технологически рекомендованной концентрации добавки 1 в элек-



**Рис. 3.** Потенциодинамические I-E кривые катодной поляризации в электролите цинкования с добавками 1, 2 и 3 по 1,0мл/л.(V=100мВ/с)  
**Fig.3.** Potentiodynamic curves I-E with additives 1, 2, 3; 1.0 ml/l (V=100 mV/s)



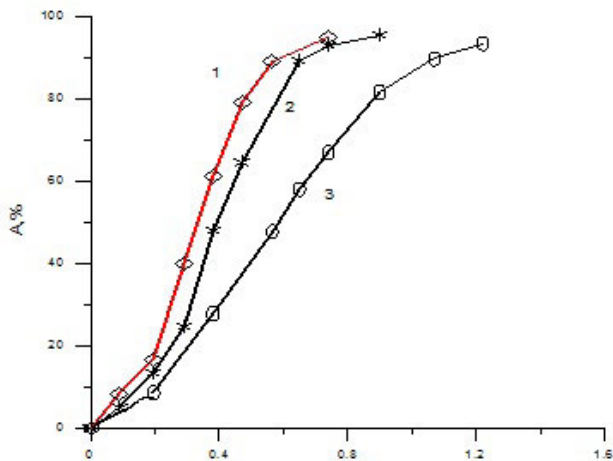
**Рис. 4.** Потенциодинамические I-E кривые катодной поляризации в электролите цинкования с добавками 1, 2 и 3 при A 93-96%.(V=100мВ/с)  
**Fig.4.** Potentiodynamic I-E curves at A 93-96%.(V=100 mV/s)

тролите цинкования 8-10 мл/л, обеспечивается значительный запас по ее эффективности по сравнению с другими добавками.

Ингибирующее влияние добавок при концентрации каждой из них соответствующей максимальным значениям A= 93-96% показывает близкие значения (рис.4), из чего следует, что исследованные электролиты по технологическим параметрам близки между собой.

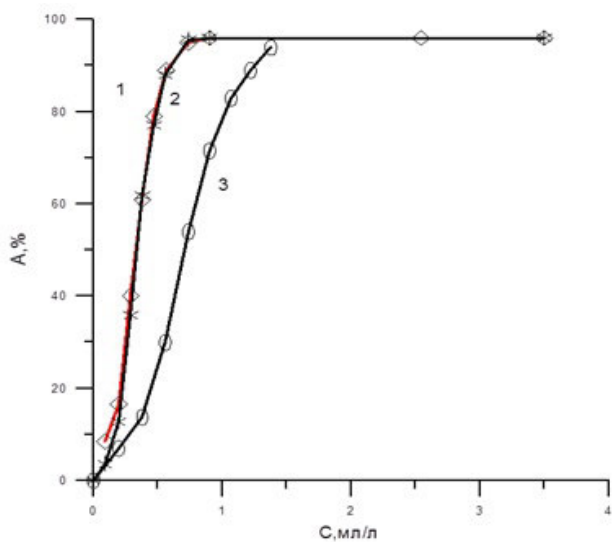
*Оценка эффективности добавок при их совместном применении*

Исследования проводили при частичной замене (25% и 75%) добавки 1 на другие при поддержании неизменной суммарной концентрации 10



**Рис. 5.** Изменение эффективности добавки 1 от концентрации в электролите при частичной замене на добавку 2: 1. - добавка 1 10 мл/л; 2. - добавка 1 (75%) + добавка 2 (25%); 3. - добавка 1 (25%) + добавка 2 (75%).

**Fig.5.** Effect of mixing additives. 1. - additive 1 - 10 ml/l; 2. - add. 1 (75%) + add.2 (25%); 3. - add. 1 (25%) + add. 2 (75%)

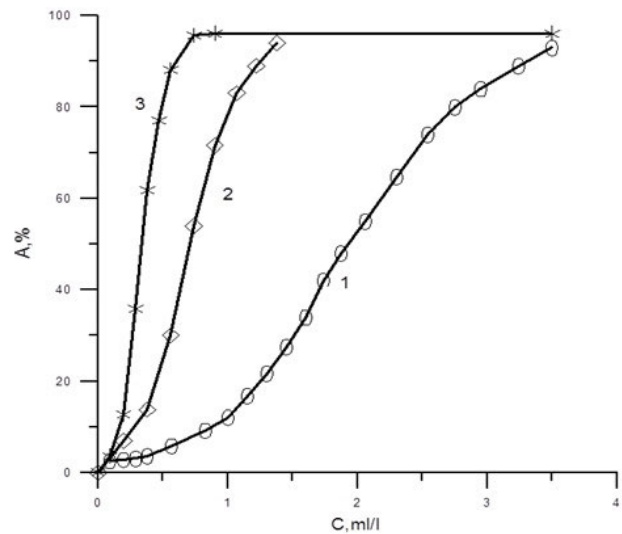


**Рис. 6.** Изменение эффективности добавки 1 от концентрации в электролите при частичной замене на добавку 3: 1. - добавка 1 = 10мл/л; 2. - добавка 1 (75%) + добавка 3 (25%); 3. - добавка 1 (25%) + добавка 3 (75%)

**Fig. 6.** Effect of substitution (partial) of № 1 for № 3. 1. - add. 1 (10 ml/l); 2. - add. 1 (75%) + add. 3 (25%); 3. - add. 1 (25%) + add. 3 (75%)

мл/л. Результаты показаны на рис. 5,6,7. Из рис. 5 видно, что эффективность добавки снижается по мере увеличения степени замещения части добавки 1 на добавку 2.

Аналогичные результаты наблюдаются при частичной замене добавки 1 на добавку 3 и наоборот - изменение совместного ингибирующего действия добавок показаны на рис.6 и 7.



**Рис. 7.** Изменение эффективности добавки 3 от концентрации в электролите при частичной замене на добавку 1. 1. - добавка 3 - 10мл/л; 2. - добавка 3 (75%) + добавка 1 (25%); 3. - добавка 3 (25%) + добавка 1 (75%)

**Fig.7.** Effect of substitution (partial) of add. № 3 for № 1. 1. - add. 3 (10 ml/l); 2. - add. 3 (75%) + add. 1 (25%); 3. - add. 3 (25%) + add. 1 (75%)

*Оценка совместного действия добавок 1 и 2 в ячейке Хулла.*

Как было показано, добавка 2 снижает ингибирующее действие добавки 1 при совместном применении. Это отражается и на качестве покрытия (табл. 1).

Из результатов тестирования (табл. 1) следует, что при необходимости замены одной добавки на другие следует ожидать в переходный период некоторое ухудшение внешнего вида покрытия, пока не произойдет более полное вытеснение одной добавки другой. Для минимизации негативного эффекта в переходный период, рекомендуется максимально выработать добавку (истощить электролит по добавке) на реальных деталях, несколько поступившись внешним видом покрытия, или на гофрированных катодах, после чего ввести в ванну альтернативную добавку в количестве 50-100% от номинала и продолжить работу. Затем перейти на корректировку альтернативной добавкой в штатном режиме, контролируя процесс на ячейке Хулла.

#### **Выводы:**

1. Исследованные добавки в цинкаторном электролите при оптимальной для каждой добавки концентрации обладают высокой эффективностью действия, проявляющегося в ингибировании процесса осаждения цинка и равномерности

Таблица 1. Тест в ячейке Хула  
Table 1. Hull all tests

Добавка 1 = 10 мл/л Additive №1, 10 ml/l	Смесь (10мл/л): Добавка 1 - 75% Добавка 2 - 25% Mixture (10 ml/l); Add. №1 – 75%, add. №2 – 25%	Смесь (10мл/л): Добавка 1 - 25% Добавка 2 - 75% Mixture (10 ml/l); Add. №1 – 25%, add. №2 – 75%	Добавка 2 = 10мл Add. №2 – 10 ml/l
Равномерное полублестящее покрытие по всей пластинке Uniform semibright coating on the whole surface	Полублестящее покрытие при токе 2-10 А/дм <sup>2</sup> , матовое - при i 2 А/дм <sup>2</sup> , пригары при токе > 10 Адм <sup>2</sup> Semibright coating at 2-10 A/dm <sup>2</sup> , dull at 2 A/dm <sup>2</sup> , burned at i>10 A/dm <sup>2</sup>	Блестящее покрытие по всей пластинке, пригары при токе > 10 А/дм <sup>2</sup> Bright on all surface, burned at i>10 A/dm <sup>2</sup>	Равномерное блестящее покрытие по всей пластинке Uniform and bright over the whole surface

покрытия в широком интервале плотностей тока. При максимальном значении эффективности (A=93-96 %)исследованные электролиты по технологическим параметрам близки между собой.

2. В исследованных соотношениях концентраций добавки не совместимы в электролите цинкования без частичной потери качества покрытия, что отражается в сужении области плотностей тока для получения качественных покрытий. Причиной этого может являться конкурирующая адсорбция различных по природе органических соединений.

3. Для оценки возможности совмещения/замещения добавок в электролите цинкования целесообразно проводить оценку эффективности их действия методом циклической вольтамперометрии со сравнением осадка(CVS) на приборе КОРИАН.

### Литература References

1. Окулов В.В. «Цинкование. Техника и технология», М. Глобус. 2008, -248 с.  
Okulov V.V. Zinc Plating. Technique and Technology. M., Globus, 2008. – 248 p.
2. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Способ определения органических добавок и эффективности их действия при электроосаждении цинка из цинкатных электролитов. // Гальванотехника и обработка поверхности, 1993, Т.2, №2, с 46-51.  
Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. The method of analysis of organic additives and their effectiveness while zinc electrodeposition from alkaline electrolytes. J. Electroplating and Surface Treatment. 1993, v.2, №2, p. 46-51.

3. Касаткин В.Э., Солодкова Л.Н., Кондрашов Ю.В. Потенциостаты серии ИПС. Практика применения в электрохимических методах исследования. ч.1. Анализатор органических добавок «Кориан-3. // Гальванотехника и обработка поверхности», 2011,Т.19.№2. с.27- 34.

Kasatkin V.E., Solodkova L.N., Kondrashov Y.V. POTENTIOSTATS “IPC-SERIES”: Practical of Application. Part 1. Analyzer of organic additives – “Korian-3”. J. Electroplating and Surface Treatment. 2011, v.XIX, № 2, P. 27-34.

### Сведения об авторах

**Солодкова Людмила Николаевна** - к.х.н., старший научный сотрудник, Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН; Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-т, д.31. E-mail: lns42@bk.ru

**Окулов Василий Васильевич** - к.т.н., главный инженер, ООО «АРБАТ», г. Тольятти, 445017, Самарская обл., Молодежный бульвар, 22-110; v.v.arbat@mail.ru

### Information about authors

**Solodkova L.N.** - Cand.Sci, senior research worker, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science, Moscow, 119991, Russia, Leninskiy Pr., 31. E-mail: lns42@bk.ru

**Okulov V.V.** -Cand.Sci, chief engineer, “Arbat Co.”, Samarskiy Region, Tolyatti, Molodezhny, 22-110. E-mail: v.v.arbat@mail.ru

УДК 66.022.1

**Электрохимическая обработка углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) в системе  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с целью повышения прочности композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы**

**Губанов А.А., Коршак Ю.В.**

**Ключевые слова:** композитные материалы, углеродные волокна, электрохимическая обработка.

Проведена электрохимическая обработка углеродных волокон в аммоний-содержащих электролитах при различной концентрации гидрокарбоната аммония и соотношении гидрокарбоната и оксалата аммония. Результаты испытаний на механическую прочность микрокомпозитов показывают увеличение адгезии углеродного волокна к эпоксидной матрице и улучшение механических свойства их композитов. Установлена зависимость прочности композиционного материала как в случае обработки ПАН в водном растворе гидрокарбоната аммония (рис. 2, 3), так и в растворе, содержащем два компонента: гидрокарбонат аммония – оксалат аммония.

**Electrochemical Treatment of Carbon Fibers on Poly Acryl Nitryl Basic in Ammonium Hydrocarbonate – Ammonium Carbonate Solutions in Order to Increase the Strength of Composite Materials with Epoxy Matrix**

**Gubanov A.A., Korshak Yu.V.**

**Key words:** electrochemical treatment, composite materials, carbon fibers.

Electrochemical treatment of carbon fibers in ammonium-containing electrolytes at various concentrations of ammonium bicarbonate and ammonium oxalate and at different ratios of the concentrations of these salts was carried out. The results of the mechanical tests of microcomposites show that the adhesion between carbon fiber and epoxy matrix is improved after electrochemical treatment. The dependence of ultimate strength of the composite material on the electrolyte composition (Figs. 2, 3) for both ammonium bicarbonate and ammonium bicarbonate/ammonium oxalate two - component electrolyte were studied.

### Введение

Композиционные материалы (КМ) – это материалы, состоящие из двух и более разделенных на фазы компонентов, причем каждый из них придает КМ определенные свойства, реализация которых зависит от межфазного взаимодействия [1]. Из конструктивных КМ наибольший интерес представляют материалы, армированные углеродными волокнами (УВ), поскольку последние обладают рядом свойств – прежде всего высокой удельной прочностью и высоким значением модуля упругости.

Большое значение для реализации прочности УВ в КМ имеет прочность связи между УВ и матрицей. Оптимизация достигается путем обработки поверхности УВ различными физическими или химическими методами. В результате обработки углубляется рельеф поверхности, возрастает ее полярность и содержание функциональных групп. Поэтому взаимодействие между модифицированным волокном и матрицей в углепластиках обусловлено как физико-химическими взаимодействиями, так и образованием химических связей. Прочность связи между УВ и связующим в КМ должна быть оптимальной, поскольку при ее недостаточной силе затрудняется перераспределение напряжений между соседними волокнами, а при избытке изменяется механизм разрушения углепластика, который превращается в монолитное хрупкое тело.

Низкая адгезия объясняется не только особенностями строения поверхности волокна, но и малой величиной его поверхности и отсутствием рельефа, способного осуществить прочный кон-

такт. Поверхность часто покрыта пленкой продуктов коксования, толщина которой зависит от условий удаления летучих продуктов коксования. Такая пленка также сглаживает фибриллярную структуру волокна.

Поэтому активация поверхности при ее окислении сводится к трем составляющим:

- увеличение удельной поверхности;
- повышение активности из-за увеличения числа краевых атомов углерода;
- повышение полярности поверхности и как следствие увеличение числа химических связей со связующим. [1]

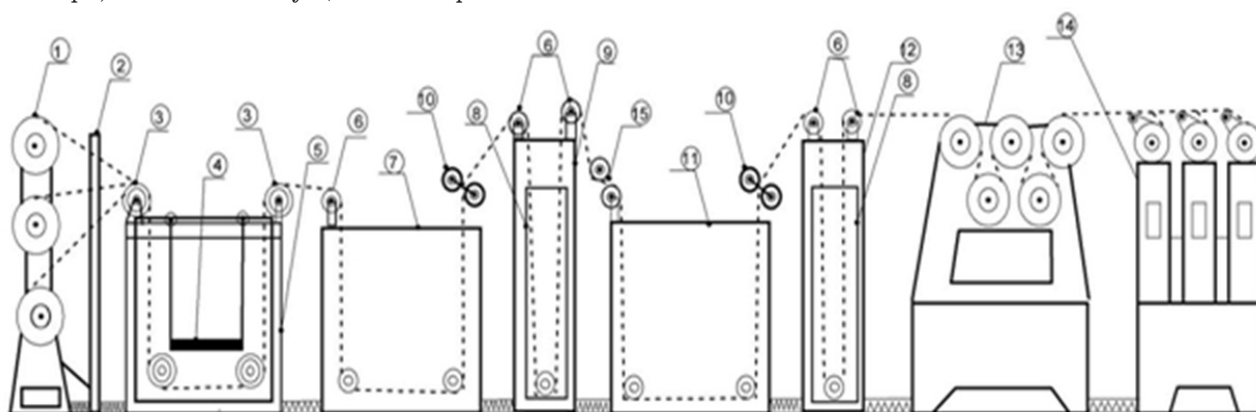
Одним из широко распространенных методов активации является известный способ анодного окисления поверхности УВ. [4] Возможность варьирования параметров этого процесса позволяет эффективно контролировать интенсивность травления. В качестве электролита одним из самых распространенных является карбонат аммония. [1, 3–6] и различные аммонийные соли.

### Методическая часть

В работе использовались углеродные волокна марки УКН 12К (текс 756, плотность 1,76 г/см<sup>3</sup>, временное сопротивление разрушению 1,7 ГПа – после обработки апретом), полученные на основе ПАН-прекурсора.

Исследуемые нами составы водных электролитов включали в свой состав гидрокарбонат аммония и его комбинации с оксалатом аммония.

Электрохимическое окисление проводилось в режиме непрерывной обработки УВ на представленной ниже установке (Рис.1).



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки. 1. - Подающий шпулярник; 2. - Дистанционирующая стойка; 3. - Изолированные ролики; 4. - Пластина катода ванны ЭХО; 5. - Ванна ЭХО; 6. - Промежуточные ролики; 7. - Ванна отмывки; 8. - Дверца заправки сушилки; 9; 12. - Вертикальные суши №1 и №2; 10. - Узел отжимных роликов; 11. - Ванна аппретирования; 13. - Транспортирующие вальцы; 14. - Мотальная машина; 15. - Спаренные промежуточные ролики

**Fig.1.** Principal design of the unit: 1. – supplying block; 2. – spacer; 3. – insulated rolls; 4. – cathode; 5. – tank; 6. – intermediate rolls; 7. – rinsing tank; 8. – door; 9, 12. – vertical dryers; 10. – pressing rolls; 11. – auxiliary tank; 13. – driving device; 14. – rolling device; 15. – intermediate rolls

В качестве аппрета использовался аппрет №4-эу: дисперсия эпоксидная - ЭДСВ-95, уксусная кислота, вода, полиуретан и g-глицидоксипропилтриметоксисилан. В качестве связующего использовалась композиция холодной пропитки 5-211Б, которая широко применяется в авиационной промышленности. В состав композиции входят: эпоксидная смола марки ЭД 20, смола СФ-341А, спирт этиловый и ацетон. Процесс изготовления микропластиков заключался в следующем: углеродное волокно после обработки в электролите высушивали и погружали в ванну со связующим. Далее протягивали волокно со связующим через стеклянный капилляр определенного диаметра, снимая тем самым остатки смолы. Диаметр капилляра выбирается с расчетом, чтобы конечное отношение массы волокна к массе связующего в образцах было 60:40, т.к. при данном соотношении реализуется максимальная прочность композиционного материала. Затем с усилием наматывали образцы на металлическую рамку и ставили ее в сушильный шкаф при температуре 150°C в течение 5 часов. Отвержденные микропластики необходимой длины испытывали на прочность.

Исследования прочности микропластиков проводились согласно ISO 10618:2004 на разрывной машине Р-5М при скорости разрыва 2 мм/мин. Среднее значение временного сопротивления разрушению (предел прочности) определяли по формуле:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X$$

Коэффициент вариации среднего значения  $V$  рассчитывали по формуле  $V = (\sigma/\bar{X}) \cdot 100$ ,  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение, рассчитанное как  $\sigma = \sqrt{\frac{(a_1 - a)^2 + (a_n - a)^2}{n}}$ , а – среднеарифметическая величина.

В качестве метода неразрушающего контроля качества углеродных волокон была использована Рамановская спектроскопия на приборе Renishaw 1000 micro-Raman system [7]. На отдельные филаменты с помощью 20-ти кратного микроскопа было сфокусировано лазерное излучение 752 нм. По полученным спектрам делали выводы об эффективности той или иной обработки.

РФЭ спектры регистрировали с помощью специальной камеры CLAM100, установленной на Оже-микроскопе HB100 (Vacuum Generators, GB).

Химический состав поверхностных слоев и валентное состояние элементов в них определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHL 5500

ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали  $AlK_{\alpha}$  излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 330 Вт.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ходе систематических исследований анодной обработки углеродных волокон в электролита состава: гидрокарбонат аммония – вода были сделан вывод:

- прочность композитов зависит от концентрации гидрокарбоната в воде и имеет максимум, связанный с тем, что концентрация последнего влияет на скорость окисления поверхности (рис 2).

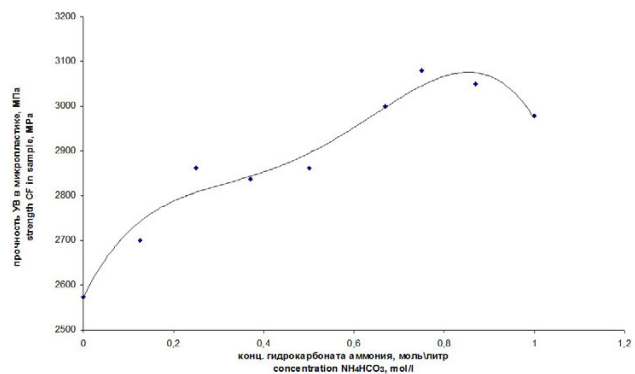


Рис. 2. Зависимость прочности углепластиков от концентрации гидрокарбоната в водном электролите.

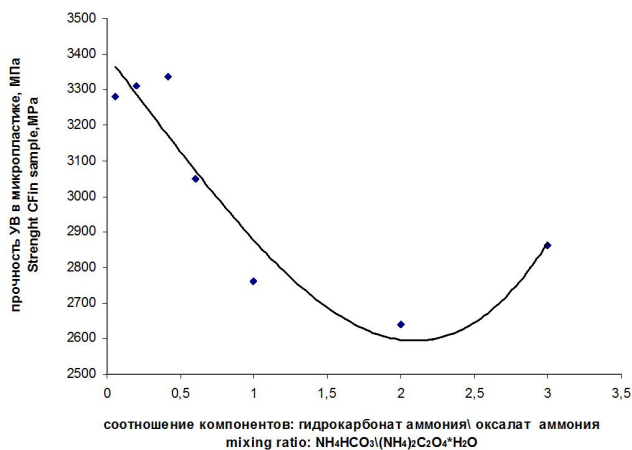
Fig.2. Dependence of ultimate strength of carbon-based microcomposite material (1) on ammonium hydro carbonate concentration (2) in an aqueous media

Также была исследована зависимость прочности углепластиков от соотношения в системе оксалата аммония и гидрокарбоната аммония. Параметры электрохимической обработки: анодная плотность тока – 0,18 А/м<sup>2</sup>; продолжительность электролиза – 60 сек; скорость протяжки углеродного жгута – 24 м/ч. (рис. 3).

Как видно из рисунка, кривая имеет минимум в районе избытка гидрокарбоната аммония. Это связано с тем, что при данной концентрации происходит глубокое травление поверхности в ходе электрохимической обработки (рис. 4 а, б).

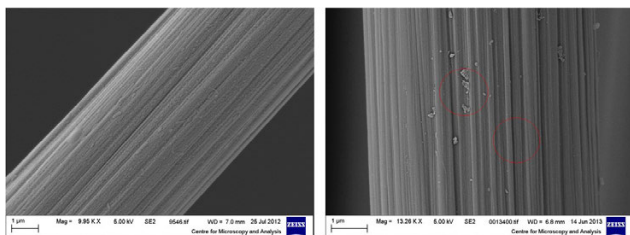
В ходе электрохимической обработки углеродного волокна в присутствии аммиачных солей по всей поверхности происходило травление волокна и образование продольных каналов вдоль главной оси волокна и, как следствие, увеличение его поверхности.

Помимо испытания образцов на прочность, также были проведены исследования неразрушающего характера. В ряде работ, посвященных исследованию морфологии УВ, было показано, что анализ углеродных волокон с помощью рама-



**Рис. 3.** Влияние состава электролита  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на временное сопротивление разрушению микропластиков. Концентрации гидрокарбоната аммония варьировались от 0 до 0,5 моль/л; оксалата аммония от 0 до 0,55 моль/л

**Fig.3.** Dependence of ultimate strength of carbon-based microcomposite material (1) on  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  concentration ratio (2). Concentrations varied over the range of 0 to 0,5



**Рис. 4.** СЭМ: а. – необработанного волокна; б. – УВ после ЭХО в электролите состава  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Fig.4.** SEM: a. – untreated fiber; б. – after the electrochemical treatment in  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solution

новой спектроскопии может давать полезную информацию о структуре поверхности УВ. Так, соотношение интенсивностей пиков D и G в спектрах, определенным образом отражает изменения в поверхностной структуре таких волокон и, как следствие этого, связано с прочностью конечных углепластиков.

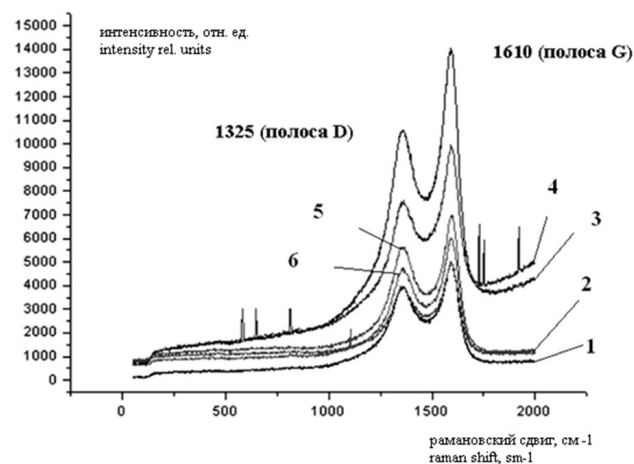
На рис.5 приведены Рамановские спектры образцов УВ, полученных в данной работе в различных условиях поверхностной ЭХО.

Две отчетливо выраженных полосы в районе 1325 (полоса D) и 1610 см<sup>-1</sup> (полоса G) характеризуют аморфную и кристаллическую области, соответственно. В процессе электрохимической обработки УВ в различных электролитах в ряде случаев соотношение пиков D и G изменяется в сторону возрастания пика G, что указывает на увеличение доли кристаллических слоев. Аналогичные наблюдения были отмечены в работе [4], где также по данным спектров КР наблюдалось

повышение упорядоченности поверхностных областей УВ после ЭХО в смеси упомянутых электролитов.

Механизм упрочнения углеродных волокон после ЭХО в системе гидрокарбонат аммония – вода по литературным данным [7] связан не только с развитием поверхности УВ, но и с образованием на поверхности кислородсодержащих функциональных групп. Тем не менее, несмотря на возрастание прочности микрокомпозитов, на поверхности УВ не было обнаружено значительного изменения содержания карбоксильных, фенольных, лактонных групп при общем уменьшении количества кислородсодержащих функций в процессе обработки. [2] Общее количество кислорода на поверхности после ЭХО волокна существенно не изменилось. Согласно данным РФЭС – снизилось с 7% до 4%. Для подтверждения был снят уточненный РФЭ спектр углерода (Рис. 6).

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что основной вклад в увеличение прочности углеродного волокна после ЭХО в водных растворах  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  обусловлен процессами развития поверхности УВ. Это подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота и расчетом площади истинной поверхности углеродного волокна. До обработки  $S_{\text{ист}}$  составляет 0,962 м<sup>2</sup>/гр. После обработки значение увеличивается в 6–8 раз.



**Рис. 5.** Рамановский спектр исходного УВ (2), и подвергнутого электрохимической обработке в различных условиях (1, 3–6): 1. – волокно обработанное в электролите с молярным соотношением компонентов гидрокарбоната аммония и оксалата аммония 1/1; 3. – избыток гидрокарбоната аммония; 6. – избыток оксалата аммония; 5. – водный раствор этаноламина; 4. – окислительная полимеризация анилина.

**Fig.5.** Raman spectrum for untreated fibres (2) and for treated one at different treatment conditions: (1, 3–6): 1. – for the concentrations ratio 1:1; 3. – on excess of ammonium hydro carbonate; 6. – on excess of ammonium oxalate; 5. – ethanol amine aqueous solution; 4. – aniline oxy-polymerization



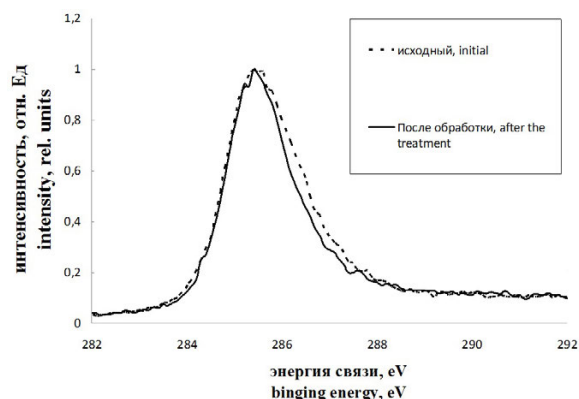


Рис. 6. РФЭ спектры углерода на поверхности УВ необработанного и обработанного волокна

Fig.6. RFE-spectrum for carbon on carbon fibre surface (before and after the treatment). (1) – intensity, rel.units; (2) – band energy, eV

#### Выводы

1. Показано, что электрохимическая обработка углеродного волокна на основе ПАН в растворах аммонийных солей при непрерывной обработке приводит к увеличению прочности микропластиков с использованием активированного углеродного волокна в качестве армирующего материала в эпоксидном связующем. Найдены оптимальные параметры для концентраций электролитов обработки УВ.

2. Методом РФЭС установлено, что процесс окисления углеродного волокна в приведенных условиях не сопровождается образованием заметных количеств кислородсодержащих групп на поверхности УВ, и увеличение временного сопротивления разрушению микропластиков на основе модифицированного волокна обусловлено, по-видимому, структурными изменениями его поверхности.

#### Список литературы References

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна.// М. Варшавский, 2007 стр. Varshavski Carbon Fibers. // М. Varshavski,
2. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов.//М. Наука, 1984. Tarasevich M.R. Electrochemistry of Carbon Materials. М., Nauka, 1984.
3. Пат. США 5587240 December 24, 1996
4. Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aqueous compound solution.// Applied surface science. 2010, 256, pp. 6199-6204

5. Страхов И.С., Губанов А.А., Устинова М.С., Кривцов Д. И., Варшавский В.Я., Ваграмян Т.А., Плющий И. В., Коршак Ю.В. «Электрохимическая модификация поверхностных свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрила»././ Наука и образование МГТУ им. Баумана сентябрь №9 2013, DOI 10.7463\0913.0620998 Strahov I.S., Gubanov .A.A. Ustinova M.S. Krivcov D.I., Varshavski Vagramyan Plyshi Korshak Y.V. Electrochemical modification surface properties of carbon fibers PAN based Nauka I obrazovanie MGTU im. Baumana

6. Губанов А.А., Плющий И.В., Страхов И.С., Седышев Д.В., Шаповалов Р.В., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А. «Электрохимическая обработка углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с целью улучшения адгезии к эпоксидным смолам»././ Гальванотехника и обработка поверхности. 2014, т. XXII, №2, стр.44-50.

Gubanov A.A., Plushiy I.V., Strakhov I.S., Sedyshev D.V., Shapovalov R.V., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A., Krivtsov D.I. Electrochemical Treatment of Polyacrylonitril-based Carbon Fiber in Order to Improve Its Adhesion to Epoxy Resins. //J.Electroplating and Surface Treatment. 2014, v.XXII, №2, p. 44-50.

7 Washer G., Blum F. Jr. Raman spectroscopy for the nondestructive testing of carbon fiber. // Research letters in Materials Science. 2008, doi:10.1155/2008/693207

#### Сведения об авторах

**Губанов Александр Алексеевич** – аспирант, каф. КМиТЗК; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, agubanov@hotmail.ru;

**Коршак Юрий Васильевич** – проф., д.х.н., yukorshak@yandex.ru

#### Information about authors

**Gubanov Alexander A.** – post graduate student, Composite materials and technologies of protection against corrosion Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047, Miusskaya Sq., 9; agubanov@hotmail.ru

**Korshak Yu. V.** – professor, Doctor of Sci.; tel.: 8(926) 495-32-76; e-mail: yukorshak@yandex.ru

УДК 621.357.7

## **Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля с наноразмерным диоксидом циркония**

**Горелов С.М., Цупак Т.Е., Яровая О.В.**

**Ключевые слова:** КЭП на основе никеля; диоксид циркония; распределение частиц по размерам; морфология поверхности; микротвердость

Предложен состав раствора для нанесения композиционного никелевого покрытия с наноразмерным диоксидом циркония, в котором дисперсная фаза устойчива к седиментации. Исследовано распределение частиц дисперсной фазы по размерам в зависимости от их концентрации в рабочем растворе. Рассмотрено влияние дисперсной фазы на морфологию поверхности и микротвердость получаемых покрытий.

## **Electrodeposition of Ni-based Composite Coating with Nano-size ZrO<sub>2</sub> Particles**

**Gorelov S.M., Tsupak T.E., Yarovaya O.V.**

**Key words:** Ni-based composites. Zirconium dioxide, particles size distribution, surface morphology, microhardness.

Acetate nickel bath was used for the deposition of a composite coating. Dispersed phase was introduced into the nickel bath as ZnO<sub>2</sub> sol and its concentration in the bath ranged from 0,1 to 10,0 g/l. Distribution of particles size is shown in Fig.1. Coatings surface morphology is changed in the presence of the sol (Fig.2). Coatings hardness is higher than for pure Ni; for ZrO<sub>2</sub> concentration 1 g/l and  $i=5$  A/dm<sup>2</sup> hardness was found to be 4,4 GPa, while that for pure Ni was only 2,3 GPa (Table 1).

Улучшить свойства гальванических покрытий и расширить область их применения можно с помощью модифицирования покрытий частицами дисперсной фазы (ДФ) [1-4]. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) обладают улучшенными свойствами по сравнению с никелевым покрытием, а именно имеют более высокую коррозионную стойкость и микротвердость [4-6].

Одной из важных проблем получения КЭП является агломерация и седиментация частиц ДФ в растворах для электроосаждения покрытий [7]. Следовательно одной из актуальных проблем является поиск методов поддержания устойчи-

вости суспензии раствор для электроосаждения покрытий – частицы ДФ. Применение гидродинамических методов (барботажа, циркуляция раствора и эжектирование) приводит к неравномерному распределению частиц ДФ в растворе и нестабильным результатам по свойствам и качеству покрытий. Более совершенным является метод стабилизации частиц в растворах с помощью поверхностно-активных веществ различной природы, что позволяет добиться снижения агломерации и повышения устойчивости суспензий на основе растворов никелирования [8, 9]. Однако, применение стабилизаторов частиц может влиять

негативно на процесс электроосаждения, загрязняя растворы и приводя к появлению покрытий с неудовлетворительным качеством. Кроме того, стабилизаторы могут восстанавливаться на катоде, включаться в покрытие, что ведет к уменьшению их концентрации, и как следствие понижению устойчивости частиц ДФ к агломерации.

С учетом вышеперечисленных фактов целью приведенного исследования был выбор состава раствора и подбор условий электроосаждения для получения покрытий с наноразмерными частицами ДФ, устойчивыми в растворе для электроосаждения никелевых покрытий.

### Методическая часть

Для осаждения покрытий использовали раствор состава, моль/л:  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 0,24÷0,32;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,03÷0,063. Режимы электролиза: температура 45÷50 °С; pH 4,3÷4,7; плотность тока осаждения 2÷12 А/дм<sup>2</sup>. Корректировку pH проводили уксусной кислотой. Приготовление растворов проводили по стандартным методикам [10].

Покрытия осаждали на медь марки М1 и сталь 08кп. В качестве анодов использовали никель марки Н0. Предварительную подготовку поверхности образцов проводили по стандартным методикам [11]. Осаждение проводили в термостатируемой стеклянной ячейке вместимостью 300 мл.

Распределение частиц ДФ по размерам в растворе определяли на приборе Nanotrac.

Микротвердость никелевых покрытий толщиной 25–30 мкм определяли с помощью микротвердомера Microhardness Tester HVS–1000 методом вдавливания тетраэдрической алмазной

пирамиды при нагрузке 100 г. Время приложения усилия составляло 10с. Измерение проводили в разных точках поверхности образца. Для расчета микротвердости использовали среднее значение 10 измерений.

Фотографии покрытий для изучения морфологии были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV.

### Экспериментальная часть

В качестве ДФ были выбраны частицы диоксида циркония, при введении которого в раствор никелирования происходит увеличение микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости получаемых покрытий [12–15]. На основании данных о влиянии размеров частиц ДФ на свойства осаждаемых покрытий [16] диоксид циркония вводили в электролит не в виде порошка, а в виде золя.

Согласно данным электронной просвечивающей микроскопии частицы золя имеют сферическую форму, а их диаметр не превышает 6 нм. Золь агрегативно устойчив в интервале pH дисперсионной среды от 0,5 до 5,0 единиц. В присутствии нитратов и хлоридов как одновалентных, так и двухвалентных металлов золь сохраняет свою агрегативную устойчивость даже в насыщенных растворах, однако он чувствителен к введению сульфат-аниона [17]. Исходя из данных по агрегативной устойчивости золя диоксида циркония был выбран раствор на основе ацетата никеля. По сравнению с известными растворами для нанесения электрохимических никелевых покрытий раствор на основе ацетата никеля обладает значительно более высокой буферной емкостью

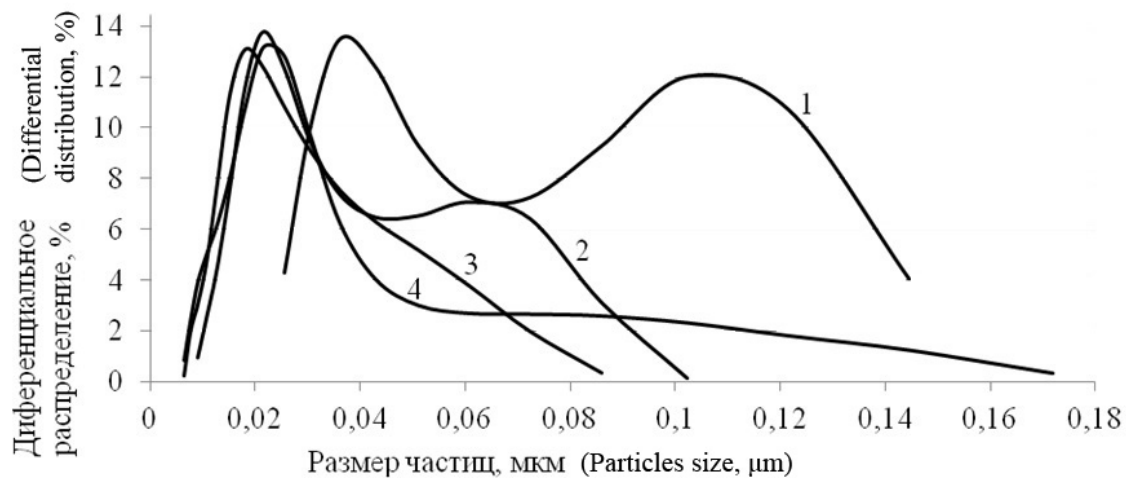
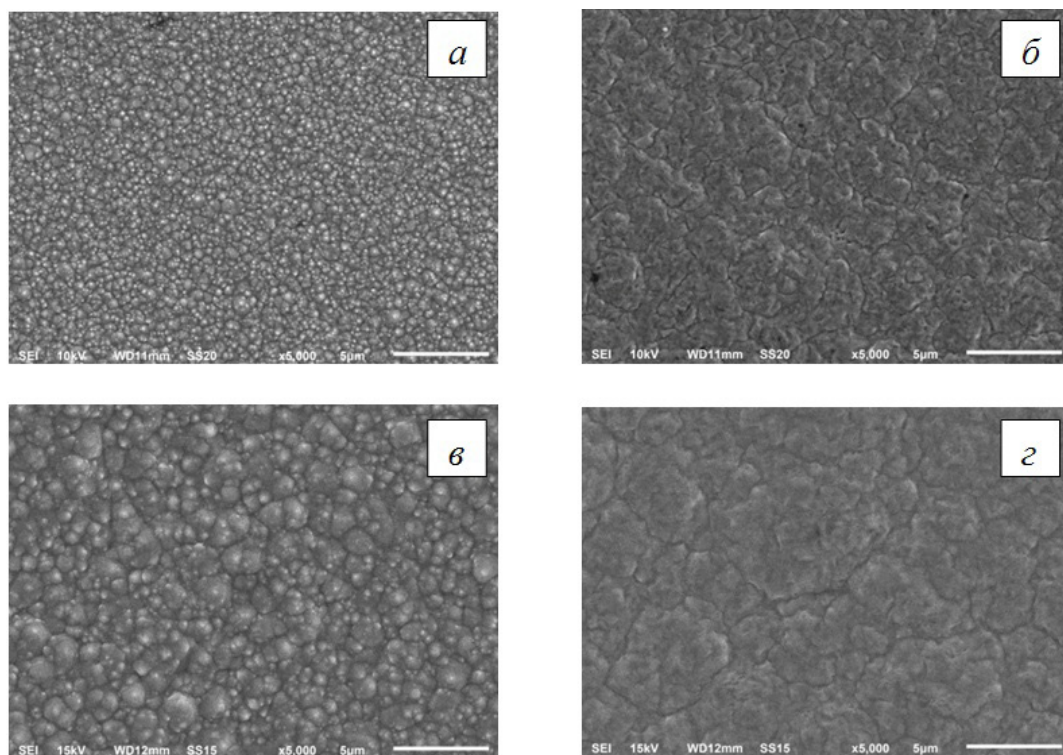


Рис. 1. Дифференциальное распределение частиц диоксида циркония по размерам в рабочем растворе при различной концентрации  $\text{ZrO}_2$ , г/л: 1. – 0,1; 2. – 0,2; 3. – 0,5; 4. – 1,0.

Fig.1. Differential distribution of  $\text{ZrO}_2$  particles size in the bath at different concentration of dispersed phase, g/l: 1. – 0,1; 2. – 0,2; 3. – 0,5; 4. – 1,0



**Рис. 2.** СЭМ фотографии никелевых покрытий: а, б – без добавок  $ZrO_2$ , получены при плотности тока 2 и  $12 \text{ A/dm}^2$  соответственно; в, г – с добавкой  $1 \text{ г/л } ZrO_2$ , получены при плотности тока 2 и  $12 \text{ A/dm}^2$  соответственно. Увеличение 5000 раз

**Fig.2.** SEM photographs of Ni coatings: а, б. – without  $ZrO_2$  at 2 and  $12 \text{ A/dm}^2$ , respectively; в, г. –with  $1 \text{ g/l } ZrO_2$  at same c.d. Magnification x5000

и при невысокой концентрации по ионам никеля раствор обладает хорошей стабильностью [18-21].

Использование раствора на основе ацетата никеля позволило добиться отсутствия седиментации частиц ДФ. Из рис. 1 видно, что средний размер частиц диоксида циркония в растворе не превышает 80 нм, а наибольший размер – 170 нм при всех концентрациях ДФ.

Приведенное дифференциальное распределение (рис. 1) доказывает, что, несмотря на седиментационную устойчивость золя диоксида циркония в ацетатном растворе, происходит агломерация частиц ДФ по сравнению с исходным золем, но частицы остаются наноразмерными.

Влияние золя диоксида циркония на морфологию поверхности отчетливо видно из рис. 2.

При плотности тока электроосаждения никеля из раствора  $2 \text{ A/dm}^2$  поверхность покрытия имеет глобулярную структуру (рис. 2а). Введение в электролит золя приводит к срастанию отдельных глобул покрытия в более крупные агломераты (рис. 2в). Поверхность покрытий, полученных при плотности тока электроосаждения  $12 \text{ A/dm}^2$  имеет множественные изломы (рис. 2б). Наличие золя диоксида циркония в растворе приводит к снижению количества изломов поверхности (рис. 2г). Изменение морфологии поверхности никелевых покрытий может косвенно влиять на увеличение микротвердости и коррозионной стойкости покрытий.

При введении в раствор никелирования происходит значительное увеличение микротвер-

Таблица 1. Зависимость микротвердости КЭП Ni –  $ZrO_2$  от концентрации ДФ и плотности тока осаждения

i, $\text{A/dm}^2$	Микротвердость HV, ГПа Microhardness, GPa			
	Концентрация ДФ, г/л Concentration, g/l			
	0	0,1	0,5	1,0
5	2,3	3,9	4,3	4,4
12	2,8	3,6	3,6	3,9

дости осаждаемых покрытий (табл. 1). Наибольшее влияние на изменение микротвердости оказывает концентрация частиц ДФ в растворе. На значение микротвердости также влияет плотность тока осаждения: так у покрытий, полученных при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> микротвердость выше, чем у покрытий, полученных при плотности тока осаждения 12 А/дм<sup>2</sup>. Это связано с тем, что при более низкой плотности тока скорость осаждения никеля ниже, а соответственно большее количество частиц ДФ может включиться в покрытие.

### Выводы

1. Предложен состав раствора для нанесения композиционного никелевого покрытия с наноразмерным диоксидом циркония, в котором дисперсная фаза устойчива к седиментации.

2. Частицы дисперсной фазы – диоксид циркония, попадая в электролит, остаются наноразмерными и имеют средний диаметр 20-80 нм.

3. Введение золя диоксида циркония в электролит приводит к изменению морфологии поверхности.

4. Микротвердость покрытий увеличивается при введении золя диоксида циркония в раствор никелирования и составляет 4,4 ГПа для покрытия, полученного из электролита с концентрацией ZrO<sub>2</sub> 1,0 г/л и плотности тока осаждения 5 А/дм<sup>2</sup>, тогда как для покрытия, полученного из раствора без добавок – 2,3 ГПа.

Распределение частиц по размерам и снимки поверхности методом СЭМ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания*

### Литература

#### References

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

Sayfullin R.S. Composite coatings and materials. – М.: Khimiya, 1977. – 272 p.

2. Винокуров Е. Г., Арсенкин А. М., Григорович К. В., Бондарь В. В. Электроосаждение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий и их физико-механические свойства // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 3, с. 312-316.

Vinokurov E.G., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Bondar' V.V. Electrodeposition and physico-mechanical properties of chromium coatings

modified with disperse particles // Protection of metals. – 2006. – Vol. 42, – №3, P. 290-294.

3. Винокуров Е. Г., Орлова Л.А., Степко А.А., Бондарь В.В. Получение и свойства неорганических композиционных покрытий с детонационными наноалмазами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 4, с. 390.

Vinokurov E. G., Orlova L.A., Stepko A.A., Bondar V.V. Synthesis and properties of inorganic composite coatings containing detonation nanodiamonds // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol. 50, №4, P 480-483.

4. Андреев И.Н., Цупак Т.Е., Валеев Н.Н., Дахов В.Н. Влияние условий формирования на физико-механические характеристики и защитную способность электрохимических и композиционных никелевых покрытий // Защита металлов. – 2000. – Т.36, №6, с. 628-636.

Andreev I.N., Tsupak T.E., Valeev N.N., Dakhov V.N. Effects of process conditions on physico-mechanical characteristics and protective power electroplated and composite nickel coatings. // Protection of metals. 2000. v.36, №6, p. 628-636.

5. Цупак Т.Е., Андреев И.Н., Валеев Н.Н., Дахов В.Н. Влияние марки стали на защитную способность композиционных никелевых покрытий // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 5, с. 876-879.

Tsupak T.E., Andreev I.N., Valeev N.N., Dakhov V.N. Effect of Steel type on the protective power of composite nickel coatings. // Protection of metals. 1987. v.23, №5, p. 876-879.

6. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.

Antropov L.I., Lebedinskiy Yu.N. Electrochemical composite coatings and materials. –Kiev: Tekhnika, 1986. –200 p.

7. Винокуров Е.Г., Арсенкин А.М., Григорович К.В., Бондарь В.В. Стрoение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий. // Защита металлов. – 2006. – Т.42, №2, с. 221-224.

Vinokurov E. G., Arsenkin A. M., Grigorovich K. V., Bondar' V. V. The structure of the chromium coatings modified by the dispersed particles // Protection of Metals. – 2006. Vol. – 42, №2, P. 204-207.

8. Pompeia E, Magagnina L., Lecisb N., Cavallotti P.L. Electrodeposition of nickel-BN composite coatings // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54, P. 2571-2574.

9. Zielinska K., Stankiewicz A., Szczygiel I. Electroless deposition of Ni-P-nano-ZrO<sub>2</sub> composite coatings in the presence of various types of surfactants // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 377, P. 362-367.

10. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.  
Dasoyan M.A. Palmskaya I.Ya., Sakharova E.V. Technology of Electrochemical Coatings. –L.: Machinebuilding, 1989. –391 p.
11. Гальванотехника: справочник; [под ред. А.А. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко]. М.: Металлургия. – 1987. – 735 с.  
Electroplating. Reference book. M., Metallurgy. 1987. 735 p.
12. Wang W., Hou F-Y., Wang H., Guo H-T. Fabrication and characterization of Ni-ZrO<sub>2</sub> composite nano-coatings by pulse electrodeposition // Scripta Materialia. 2005. Vol. 53. pp. 613-618.
13. Benea L. Electrodeposition and tribocorrosion behaviour of ZrO<sub>2</sub>-Ni composite coatings. // Journal Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39, P. 1671-1681.
14. Möller A., Hahn H. NanoStructured Materials. – 1999. – Vol. 12, P. 259-262.
15. Ильин В.А., Семёнычев В.В., Салахова Р.К., Налетов Б.П., Тихообразов А.Б. Электролит никелирования // Патент России № 2449063. 2012. Бюл. № 12.  
Ilyin V.A., Semenychev V.V., Saklakhova R.K., Naletov B.P., Tikhoobrazov A.B. Nickel bath. Rus Pat. № 2449063. 2012. Bul. №12.
16. Hou F., Wang W., Guo H. Effect of dispersibility of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in Ni-ZrO<sub>2</sub> electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings // Applied Surface Science. –2006. –Vol. 252, P. 3812-3817.
17. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при повышенной температуре / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72. – № 6. – С. 748-754.  
Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Synthesis of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hydrosols via peptization at elevated temperature // Colloid journal. – 2010. – Vol. 72, № 6, P. 756-763
18. Дахов В.Н., Цупак Т.Е., Коптева Н.И., Крыщенко К.И., Гамбург Ю.Д. Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т.2, №3. с 30-33.  
Dakhov V.N., Tsupak T.E., Kopteva N.I., Kryshenko K.I., Gamburg Yu.D. Nickel and nickel-phosphorus alloy electrodeposition from diluted acetate electrolytes. // Electroplating and Surface Treatment. 1993. v.II, №3. p. 30-33.
19. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Шураева Л.И., Коптева Н.И. Малоотходные, экологически целесообразные ацетатно-хлоридные электролиты никелирования // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т.4, №2. с. 101-105.  
Bek R.Yu., Tsupak T.E., Shuraeva L.I., Kopteva N.I. Environment-friendly and rational acetate-chloride nickel plating baths.// Chemistry in the interests of sustainable development. 1996. v.4, №2, p. 101-105.
20. Павлова В.И., Дровосеков А.Б., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т.5, №4. – с. 33-40.  
Pavlova V.I., Drovosekov A.B., Tsupak T.E. Acetate-Chloride Solutions. // J.Electroplating and Surface Treatment. 1997. v.V, №4, p.33-40.
21. Пеганова Н.В., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – Т. 15, №4. с. 18-24.  
Peganova N.V., Tsupak T.E. Electrodeposition of Nickel from Diluted Acetate-chloride Bath Using Pulsing Current // J. Electroplating and Surface Treatment. 2007. v.XV, №4, p. 18-24.

#### **Сведения об авторах**

**Горелов Сергей Михайлович** – инженер, кафедра ТЭП, РХТУ им.Д.И.Менделеева, 123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20. Тел.: (499)-978-5990; e-mail: GSM\_Kaluga@mail.ru

**Цупак Татьяна Евгеньевна** – д.т.н., профессор. Тел.: 8-495-495-2157 доб. 50-68; e-mail: tsupak@mail.ru

**Яровая Оксана Викторовна** – к.х.н., наук, доцент; кафедра коллоидной химии. Тел.: 8-499-978-56-70; e-mail: oyarovaya@muctr.ru; Y\_O\_V@yahoo.com

#### **Information about authors**

**Gorelov S.M.** – senior engineer, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9; tel.: 8-499-978-5990

**Tsupak T.E.** – professor, Doctor of science. E-mail tsupak@mail.ru; tel. (499)978-59-90.

**Yarovaya O.V.** – Cand.Sci, acc.prof., Dept.of Colloid Chemistry, tel.: 8-499-978-56-70; e-mail: oyarovaya@muctr.ru; Y\_O\_V@yahoo.com

УДК 669.855: 66.087.3

## Электрохимическое получение ионов Ce(IV) для применения в процессе очистки сточных вод от органических примесей

Поздеев С.С., Кондратьева Е.С., Губин А.Ф.

Ключевые слова: церий, окисление, мембранный электролиз

Изучен процесс анодного окисления ионов церия (III) в церий (IV) в азотнокислой среде электролизера с анионообменной мембраной и платинированным ниобиевым анодом. При достаточной продолжительности электролиза выход Ce(IV) по веществу приближается к 100%. В процессе электролиза значительно снижается концентрация азотной кислоты в католите и возрастает в анолите.

## Electrochemical Production of Ce(VI)-Ions for Its Use in the Treatment of Waste Water Containing Organics

Pozdeev S.S., Kondratyeva E.S., Gubin A.F.

Keywords: cerium, oxidation, electromembrane process

Electrochemical oxidation of Ce(III) at Pt-Nb anode was carried out in an anode compartment of a cell with anionexchange membrane. The anolyte contained Ce(III) 115 g/l as nitrate salt + 10 g/l of free HNO<sub>3</sub>. Current efficiency is gradually decreasing from initial appr. 90% down to 70% by the end of the process, when nearly 100% conversion of Ce(III) to Ce(VI) takes place (Fig.1). The oxidation is going faster at higher temperatures (Table 1).

В гальваническом производстве используется большое количество блескообразующих добавок и ПАВ, содержащих трудноокисляемые органические соединения, например ОС-20, АЛМ-10, ОП-10, ОП-20 и другие, которые могут попасть в сточные воды, поэтому появляется необходимость деструкции органических веществ в сточных водах перед их сбрасыванием.

Окисление органических веществ возможно по медиаторному механизму, при этом происходит электрохимическая (катодная или анодная) генерация высокорекреационного реагента-медиатора с его последующей реакцией с органическим

соединением [1]. В качестве реагента-медиатора используют, как правило, переходные металлы с высоким окислительно-восстановительным потенциалом, например, серебро, марганец, хром, церий, кобальт и другие.

Известно, что четырехвалентный церий успешно применяется в качестве медиатора в таких экологически важных процессах, как нейтрализация промышленных выбросов, окисление органических примесей сточных вод, дожигание твёрдых углеродных частиц и прочее, благодаря высокой окислительной способности (окислительно-восстановительный потенциал 1,61 В) [2].

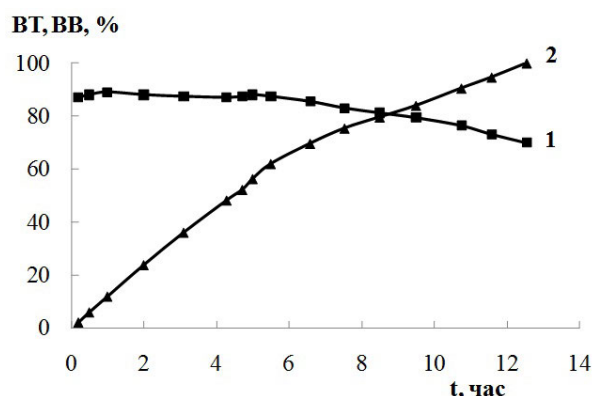
Таким образом, важной частью протекания процесса окисления органических соединений является осуществление процесса регенерации ионов церия (IV). Наиболее эффективным является процесс электрохимического окисления ионов церия (III) в мембранном электролизере с разделенными катодным и анодным пространствами.

Анализ литературных данных показал, что нет единого мнения об оптимальной организации процесса и условиях электролиза для электроокисления ионов церия(III). Так, возможно протекание процесса как с анионообменной, так и катионообменной мембраной, возможно использование различных анодов: окисноиридиевые, из платины и платинированного титана, двуокисносвинцовые на титановой основе и углеродные [3-6].

Таким образом, важной задачей является определение основных параметров протекания процесса электроокисления ионов  $Ce^{3+}$ .

Из литературы известно, что проводились исследования по окислению фенола, используя механизм описанный выше, при этом авторами было отмечено, что для окисления фенола при концентрации 500 мг/л необходима концентрация четырехвалентного церия порядка 70-130 г/л [5], поэтому для наших исследований использовали концентрированные растворы церия.

Эксперименты по электрохимическому окислению ионов церия (III) проводили в электролизере мембранного типа с анионообменной мембраной марки МА41-ИЛ. В качестве анода использовали платинированный ниобий, катода - листовой титан марки ВТ1-0. Площадь электродов и мембраны была одинакова и составляла 0,225  $dm^2$ . Рабочие растворы (азотнокислый церий на фоне азотной кислоты и азотная кислота) циркулировали между приемными емкостями и камерами электролизера со скоростью 13,8 л/час. Объемы растворов были одинаковы и составляли 0,2 литра.



**Рис. 1.** Зависимость ВТ (1) и ВВ (2) от времени электролиза  
**Fig. 1.** Current efficiency (1) and material yield (2) as a function of time of electrolysis

Начальная концентрация азотной кислоты в анолите и католите составляла 10 г/л, концентрация церия -115г/л. Концентрацию церия определяли титрованием раствором соли Мора с индикатором ДАС.

При проведении предварительных испытаний было определено, что оптимальная плотность тока, необходимая для электроокисления ионов церия (III), составляет 2 А/дм<sup>2</sup>

На рисунке 1 представлен график зависимости выхода по току (ВТ) и выхода по веществу (ВВ) от времени электролиза. Показано, что процесс протекает с выходом по току порядка 85% при высоких концентрациях металла, при этом полное электроокисление церия возможно через 12,5 часов, то есть при протекании 28 Ач/л анолита.

В ходе проведения эксперимента было обнаружено, что напряжение на электролизере постепенно увеличивалось от 4,7 до 9,8 В, что в свою очередь приводит к постепенному разогреву электролита и большим затратам электроэнергии. Это явление связано с переносом нитрат-ионов в анодную камеру и соответствующим снижением проводимости католита, поэтому для поддержания

**Таблица 1.** Зависимость выхода по веществу от температуры во времени  
**Table 1.** Time dependence of material yield at different temperatures

Время, ч Time, hr	Выход по веществу, %; Yield, %		
	Температура, °С; Temperatures, °С		
	20	40	60
1	7,6	7,9	8,3
2	16,7	17,8	19,4
3	26,4	29,7	33,8
5	45,5	48,7	54,8



напряжения на ячейке на определенном уровне необходима корректировка состава католита.

Для оценки возможности интенсификации процесса электрохимического окисления ионов церия (III) было решено повысить температуру. Для нагрева и поддержания температуры нитрата церия использовали водяной термостат LIOP LT-208, температуру варьировали в диапазоне от 20 до 60°C. Полученные данные представлены в таблице 1.

Следует отметить, что при повышении температуры происходит незначительное увеличение выхода по веществу, однако ее повышение выше 40°C может оказывать негативное влияние на устойчивость мембраны и уменьшать срок ее эксплуатации, поэтому оптимальным диапазоном температуры следует считать 20-40°C.

Таким образом, в ходе проведения эксперимента было установлено, что осуществление процесса электрохимической генерации ионов церия (IV) целесообразно проводить при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>, концентрации азотной кислоты 10 г/л и температуре 20°C в электролизере мембранного типа. Отмечено, что электродные материалы и мембрана показали высокую стойкость в кислых средах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ по гранту № 14-29-00194 от 11.08.2014 г.*

### **Список литературы**

#### **Reference**

1. Бейзер М., Лунд Х. Органическая электрохимия. Книга 2. Под. Ред. Петросяна В.А., Феоктистова Л.Г. М.: Химия.- 1988.- 470- 2024 с.  
Beyzer M., Lund Kh. Organic Electrochemistry. Vol.2. Chemistry. -1988. – 470-2024 p.
2. Михайлов В.А. Редкоземельные руды мира : Геология, ресурсы, экономика: монография – К.: Издательско-полиграфический центр "Киевский университет".-2010. – 223 с.  
Mikhaylov V.A. Rare Earth Ores: Geology, resources, economiccsi: monography. Publ. House "Kiev University". -2010. – 223 p.
3. Седнева Т.А. Электроокисление церия(III) в азотнокислых растворах редкоземельных элементов //Журнал прикладной химии.- 2005- Т.78. С. 928-932.  
Sedneva T.A. Electrooxidation of Cerium (III) in Nitrate Solutions of Rare Earth Elements. Russ.J. Appl.Chem. -2005. v.78. P. 928-932.

4. Matheswaran M., Balaji S., Chung S. J., Moon I. S. Electro-oxidation Kinetics of Cerium(III) in Nitric Acid Using Divided Electrochemical Cell for Application in the Mediated Electrochemical Oxidation of Phenol // Bull. Korean Chem. Soc.- 2007. - Vol. 28, №. 8. P.1329-1334.
5. Ludek J., Yuezhou W., Kumagai M. Electro-Oxidation of Concentrated Ce(III) at Carbon Felt Anode in Nitric Acid Media// Journal of rare earths – 2006.- Vol. 24, No. 3. P. 257-263.
6. Randle T.H., Kuhn A.T. The Lead Dioxide Anode. II. The Kinetics and Participation of the Lead Dioxide Electrode in Electrochemical Oxidation Reactions in Sulfuric Acid //Australian Journal of Chemistry- 1989. – Vol. 42, № 9. P. 1527-1545.

### **Сведения об авторах**

**Поздеев Степан Сергеевич** – аспирант, кафедра ТЭПРХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, тел. (499)978-61р-70, E-mail: pss.2307@yandex.ru

**Кондратьева Екатерина Сергеевна** - к.т.н., инженер; Технопарк «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, тел. (499)978-61-70, E-mail: kondratevae@gmail.com.

**Губин Александр Фёдорович** - к.х.н., главный специалист; Технопарк «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, тел. (499)978-61-70, E-mail: gubin53@mail.ru.

### **Information about authors**

**Pozdeev Stepan S.** - postgraduate student department of electrochemical technology D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq. 9, tel. (499)978-61-70, E-mail: pss.2307@yandex.ru

**Kondratyeva Ekaterina S.** - Ph.D., engineer; Technopark «Ekohimbiznes-2000 +»; D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq. 9, tel. (499)978-61-70, E-mail: kondratevae@gmail.com

**Gubin Alexander F.** - Ph.D., Chief Specialist; tel. (499)978-61-70, E-mail: gubin53@mail.ru.

## **Футеровка ванн для гальванических производств**

**Шайдунова Г. И., Шевяков Я.С., Голубь Л.С.**

**Ключевые слова:** гальванопроизводство; базальтовая ткань; футеровка; поливинилхлоридная лента с липким слоем; контактирующая среда; реагенты; керамическая плитка; листовой свинец; полипропилен; поливинилхлорид; полиэтилен; пентапласт; фторопласт; гуммирование.

В данной работе рассмотрены возможные варианты футеровки металлических ванн гальванопроизводства с помощью базальтовой ткани (рис. 1) при использовании покрытия из эмали ХВ-16 и поливинилхлоридной ленты (рис. 3) с клеем БФ-4. Представлены результаты экспериментальных работ по определению эффективности защитных свойств футеровочных покрытий (рис. 2, 4). Эксперименты показали, что оба покрытия и с помощью базальтовой ткани с эмалью ХВ-16, и поливинилхлоридной ленты с клеем БФ-4 обеспечивают эффективную защиту гальванических ванн от агрессивных сред применяемых растворов.

## **Tanks Lining for Electroplating**

**Shaydurova G.I., Shevyakov Ya.S., Golub L.S.**

**Key words:** basalt fabric, tape with adhesive layer, gumming, containing media, reagents, ceramic plates, sheet lead, PVC, polyethylene, pentaplast, teflon.

Results of experiments (Table and Figs. 1-4) for different versions of the use of basalt cloth and PVC tape with adhesive layer for the lining of plating tanks are given. Results obtained lead to a conclusion that effective protection of tanks and welding seams can be accomplished by applying basalt cloth with HV-16 enamel and PVC tape with BF-4 glue.

### **Введение**

В процессах нанесения гальванических покрытий многие технологические растворы и соответствующие промывные воды не должны контактировать со стальным корпусом ванны из-за неизбежной коррозии, в результате чего образуется шлам, загрязняются рабочие электролиты и ухудшается качество покрытий, а также разрушается сам корпус ванны.

Для защиты стального корпуса применяют футеровку, т.е. облицовку внутренней поверхности корпуса ванны химически стойкими материалами. Футеровка выполняет двойную роль: защи-

щает стенки ванн от разрушения при воздействии растворов и предохраняет раствор от загрязнений продуктами растворения материала стенок. Футеровку ванн выполняют: из полимерных материалов, металлов, резины и керамических плиток.

В настоящее время керамические плитки практически не применяются. Объясняется это трудоёмкой и главным образом ручной технологией нанесения футеровочного покрытия, строгими требованиями к жёсткости корпуса ванны и невозможностью защищать оборудование, имеющее не только плоские внутренние поверхности.

Из металлических материалов ранее для защиты ванн применяли листовую свинец (марки С1 или С2), в основном, для футеровки ванн хромирования, электрополирования и глубокого анодирования алюминия. В настоящее время из-за недостаточной стойкости свинца при эксплуатации электролитов хромирования и их загрязнения соединениями экологически опасного свинца, свинцовую футеровку в реальной практике стремятся заменить другими материалами. В настоящее время свинец применяется только для изготовления анодов.

Полипропилен (PP) – самый распространенный материал для футеровки. Полипропилен стоек к большинству кислот и щелочей, рассчитан на температуру раствора до +100 °С. Полипропилен уступает по термостойкости и химической стойкости только фторопласту и пентапласту.

Поливинилхлорид (PVC) – стоек практически во всех растворах электролитов, применяемых в гальванотехнике, однако нестойк к действию ароматических и хлорированных углеводородов, кетонов, сложных эфиров и концентрированной азотной кислоты. Недостатками винипласта являются его невысокая теплостойкость и низкая ударопрочность. Винипласт хрупок, а при нагревании он размягчается.

Полиэтилен (PE) – термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий тепло и электричество. Устойчивость его к отрицательным температурам позволяет применять полиэтилен как для футеровки ванн, так и для изготовления элементов вентиляционных систем и др.

Большей теплостойкостью и химической стойкостью обладает пентапласт. Этот химически стойкий негорючий полимер обладает комплексом ценных физико-механических, теплофизических и антикоррозионных свойств.

Внедрение футеровок из пентапластовых листов ограничивается их высокой стоимостью и низкой ударопрочностью.

Фторопласт (политетрафторэтилен) превосходит другие пластмассы по химическим, механическим свойствам, физическим, в том числе по теплостойкости, но обладает высокой стоимостью; гидрофобен и требует сложной подготовки поверхности.

Гуммирование – защита внутренних поверхностей стенок ванны с помощью резины – осуществляется мягкой кислото-щёлочестойкой резиной.

Одним из недостатков гуммирования является необходимость применения клеев, содержащих токсичные и огнеопасные растворители.

Недостатками всех вышеперечисленных футеровок являются: эксплуатация в течение 1 года из-за использования при высоких температурах; необходимость защиты сварных швов; исключение наличия отверстий для ввода – вывода агрессивных жидкостей; низкая ударостойкость; высокая стоимость.

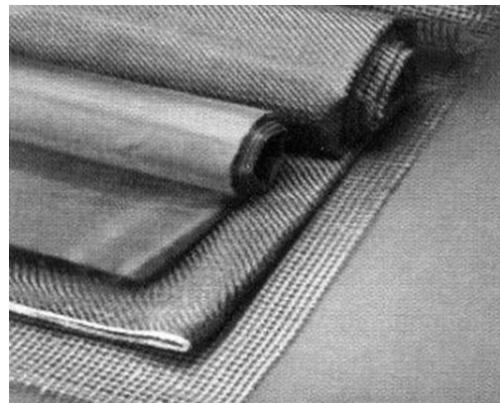
### **Методическая часть**

В связи с необходимостью защиты ванн нейтрализации в НПО «Искра» были разработаны химически стойкие системы многослойных покрытий (патент № 2496926 от 27.10.2013 г., заявка на патент № 2014117786 от 30.04.2014г.). Целью разработки является обеспечение эффективной защиты ванны от коррозии, простота изготовления, транспортировки и ремонта ванны или ёмкости любых размеров, в том числе при наличии любых отверстий для ввода-вывода агрессивных жидкостей и реагентов.

### **Вариант покрытия №1.**

Внутренняя металлическая поверхность ванны защищается химически стойким многослойным покрытием на основе лакокрасочных материалов, армированных базальтовой тканью. Эти материалы практически инертны к гальваническим средам и способны после отверждения препятствовать их проникновению в структуру металла, что позволяет надёжно защитить внутренние поверхности ванн от агрессивного воздействия технологического раствора.

Ткани базальтовые предназначены для



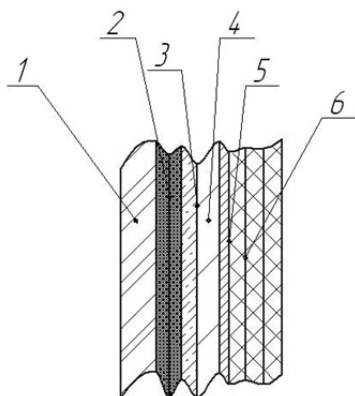
**Рис. 1. Базальтовая ткань  
Fig.1. Basalt cloth**

изготовления конструкционных базальтопластиков, стойких к воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Эти свойства базальтовой ткани использованы при изготовлении футеровочного вкладыша для гальванической ванны. В результате выполнения режимов пропитки базальтоткани эпоксидным и хлорвиниловым материалом, после отверждения при комнатной

температуре, на внутренней поверхности гальванической ванны формируется базальтопластик, стойкий к агрессивным средам при температуре до 80°C, легко восстанавливаемый после проведения локальных ремонтных работ.

*Пример изготовления защитного покрытия*

На внутреннюю металлическую поверхность ванны и верхний наружный край, предварительно очищенные от продуктов коррозии, наносят валиком или кистью 2 слоя грунтовки АК-070, сушат до полного высыхания. Затем на подготовленную поверхность шпателем наносят шпатлёвку ЭП – 0020 исходной вязкостью, сразу же на неё прикладывают базальтовую ткань до полного прилегания. Базальтовую ткань наносят с «нахлёстом» в месте швов, пропитывая «нахлёсты» эпоксидной шпатлёвкой. На верхний наружный край ванны или ёмкости так же наносят шпатлёвку и перекрывают базальтовой тканью сплошным слоем. Сушка не менее 24 часов, пропитка грунтом ВЛ-02, сушка – 1 час, затем наносят 3 слоя эмали ХВ-16 с базальтовым наполнителем (чешуя 5-7 мм). Покрытие окончательно полимеризуется и пригодно к эксплуатации через 5 суток.



**Рис. 2.** Схема защитного покрытия №1. 1. - металлический корпус ванны; 2. - два слоя грунтовки АК-070; 3. - шпатлёвка ЭП-0020; 4. - базальтовая ткань; 5. - грунт ВЛ-02; 6. - три слоя эмали ХВ-16

**Fig.2.** Design of the protective coating №1. 1. – metal tank body; 2. – two layers of AK-070 primer; 3. – EP-0020 filling; 4. – basalt cloth; 5. – VL-02 primer; 6. – three layers of HV-16-enamel

Однако на практике в процессе эксплуатации в агрессивных средах наблюдается «меление» хлорвиниловой эмали и диффузия агрессивной среды на границу «эпоксидная грунт-шпатлевка – базальтовый наполнитель», что может приводить к локальному разрушению защитного покрытия и, соответственно, к сокращению срока эксплуатации конструкции ванны.

**Вариант покрытия №2.**

Защитное покрытие формируется путём выкладывания на внутренней поверхности ванны поливинилхлоридной ленты в виде широкого полотна с липким слоем, представляющим собой композицию из поливинилхлоридной смолы и пластификатора. Сначала накладывают ленту на сварные швы корпуса ванны, на которые предварительно наносят клей БФ-4 с добавлением протекторного наполнителя в количестве 25-30 мас. ч. на 100 мас. ч. клея, (в качестве протекторного наполнителя используют ультрадисперсный цинк); затем накладывают поливинилхлоридную ленту с липким слоем на всю поверхность ванны, перекрывая стыки предыдущих слоёв последующими слоями ленты.

Поливинилхлоридная лента с липким слоем представляет собой листовый материал (толщина 2-3 мм, ширина 600-800 мм) – основу, изготовленную из ПВХ композиции вальцево-каландровым способом, с нанесенным на одну сторону клеевым липким слоем, разрезанную на полосы вышесказанной ширины. Поливинилхлоридная лента с липким слоем не имеет отверстий, пузырьков, трещин, пропусков клеевого слоя по всей своей площади и надрывов на кромках. Клеевой слой при перематке рулона не отслаивается и не переходит на другую сторону ленты, аналогично ленте «скотч». Поверхность рулона гладкая. В результате выкладки поливинилхлоридной ленты с липким слоем на всю поверхность ванны формируется защитное покрытие, стойкое к агрессивным средам, практически не требующее ремонтных работ. Температурный диапазон эксплуатации ленты в статических условиях от -30 до +50°C. Клей БФ-4 с добавлением ультрадисперсного цинка обладает высокими адгезионными свойствами, создает на поверхности швов химически стойкую плёнку, обеспечивая тем самым защиту сварных швов от химического воздействия.

В таблице приведены экспериментальные данные зависимости параметров клея БФ-4 от количества наполнителя – ультрадисперсного цинка.



**Рис. 3.** Поливинилхлоридный материал  
**Fig.3.** PVC

Таблица 1.  
Table 1.

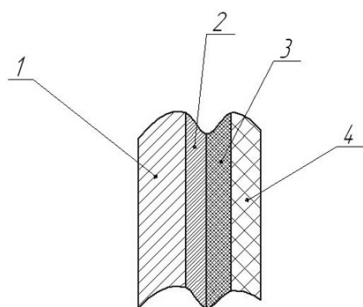
Показатели Characteristics	рецептурный состав БФ-4 с мас. ч. ZnO Formulation of BF-4 with % of ZnO		
	15-20	25-30	35-50
адгезия к металлу, балл adhesion to metal, mark	1	1	2
химстойкость к NaOH (3 %) chemical resistance against 3% NaOH	не устойчив non stable	устойчив stable	устойчив stable
влагопоглощение, % moisture absorption, %	1,2	10,5	10,6
адгезия ПВХ к клею БФ-4 (отслаивание), кгс/см PVC adhesion to BF-4 glue (peel strength, kg/cm	6,9	9,5	7,5

Как следует из таблицы, по совокупности наиболее эффективной является рецептура с использованием 25-30 мас. ч. ультрадисперсного цинка на 100 мас. ч. клея БФ-4, который химически и адгезионно совместим с ПВХ-материалом.

*Пример изготовления защитного покрытия*

На сварные швы металлического корпуса ванны, предварительно очищенные от коррозии, наносят кистью два слоя клея (клея БФ-4 с добавлением ультрадисперсного цинка). Затем следует сушка - до полного высыхания в течение 1 часа при температуре от 15 до 35°C. Далее, на подготовленную поверхность сварных швов приклеивают поливинилхлоридный материал с липким контактным слоем по 200-300 мм до сварного шва с каждой стороны, без стыка в сварном шве, далее выкладывается поливинилхлоридный материал на всю поверхность ванны в 7 слоёв ( $\delta = 4-5$  мм суммарно), каждый последующий слой перекрывает стыки предыдущего. Сушка покрытия не менее 24 часов.

**Выводы**



**Рис. 4.** Схема защитного покрытия №2. 1. - металлический корпус ванны; 2. - сварной шов; 3. - клей БФ - 4 (с ультрадисперсным цинком); 4. - поливинилхлоридный материал (7 слоёв  $\delta = 4-5$  мм суммарно)

Fig.4. Design of the protective coating №2. 1. – metal tank body; 2. – welding seam; 3. BF-4 glue (with ultra-dispersed zinc); 4. – PVC ( $\delta = 4-5$  mm total)

Покрытия вариантов №1 и №2 характеризуются простотой исполнения; позволяют обеспечить более эффективную защиту ванн от коррозии и повторять любую геометрию внутренних поверхностей ванн – днища и боковых стенок. Снижается технологический цикл изготовления таких покрытий, а также время ремонта ванн или емкостей любых размеров при наличии любых отверстий для «ввода-вывода» агрессивных сред растворов реагентов, что в целом эффективно решает проблему защиты ванн от электрохимической коррозии и повышает технический уровень производства.

**Сведения об авторах**

**Шайдурова Галина Ивановна** - доктор технических наук, главный химик, ОАО НПО «Искра», ул. Академика Веденеева, 28, г. Пермь, 614038, Россия; тел. (342) 262-70-76, sgi615@iskra.perm.ru

**Шевяков Яков Сергеевич** - начальник сектора, тел. (342) 262-72-51; моб. тел. 8-908-25777-99

**Голуб Любовь Сергеевна** - инженер-технолог, тел. (342) 262-72-51; e-mail: gls615@iskra.perm.ru; моб. тел. 8 951 922 35 8.

*Information about the authors*

**Shaidurova Galina Ivanovna** - Doctor of Engineering Sciences, Chief Chemist, RPA Iskra, Vedeneyeva Str., 28, Perm, 614038; tel.: (342) 262-70-76, sgi615@iskra.perm.ru

**Shevyakov Yakov Sergeevich** - Sector Head, mob.tel.: 8 908 25 777-99; tel.: (342) 262-72-51.

**Golub Lubov Sergeevna** - Process – engineer; tel.: (342) 262-72-51, mob. tel.: 8 951 922 35 81, e-mail: gls615@iskra.perm.ru

УДК 66.087.4

## **Электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов**

**Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А.**

**Ключевые слова:** электрофлотация; редкоземельные металлы; малорастворимые соединения церия; электрокинетический потенциал; размер частиц.

Исследовано электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов. Определено, что наиболее эффективно процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ce (III) протекает при pH 8, соединений Ce (IV) при pH 6,5. В обоих случаях степень извлечения соединений церия (III), (IV) достигает 98% при объёмной плотности тока 0,4 А/л, и продолжительности процесса 10 мин.

## **Recovery of Cerium (III) and (IV) from Aqueous Solutions by Electroplotation**

**Gaidukova A.M., Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A.**

**Keywords:** electroflotation; rare-earth metals; hard soluble cerium compounds; electrokinetic potential; size of particles

Basic parameters of the process for the recovery of Ce(III) and Ce (IV) ions from aqueous solutions (pH, process duration  $\tau$ , bulk current density), which correspond to maximum efficiency are given. Experiments have shown that at  $\text{pH} \geq 6,5$  Ce(IV) degree of recovery is above 95%, probably due to the insolubility of Ce(IV) compounds, while the lowest solubility of Ce(III) compounds is over the pH range 7 to 9. Dependence of the mean hydrodynamical particles diameter on the pH value was studied (Fig.2). Degree of the recovery and purification efficiency are increasing at greater particles diameter. Maximum diameters were observed: for Ce(III) – at pH 8; for Ce(IV) – at 6,5 to 10,0; degree of recovery approaching 100% (Fig.1). Effect of pH on particles charge for Ce(III) and Ce(IV) was also studied (Fig.3). Process results were show to be determined by the size and the charge of the particles (Fig.3). Maximum efficiency of the process was reached at  $i=0,4$  A/l (Fig.4). Optimum duration of the process was found to be equal to 10 min (Table 1). Maximum efficiency of the recovery was found to be at the concentration up to 300 mg/l for Ce(III) and up to 200 mg/l for Ce(IV) (Table 2).

### Введение

Редкоземельные металлы играют важную роль в современном обществе. РЗМ используют при производстве высокоэнергетических постоянных магнитов, современных конструкционных материалов, оптики и стекла, а также в радиоэлектронике, атомной технике, машиностроении, химической, нефтехимической и стекольной промышленности. Многие "зеленые" инновации также зависят от этих элементов, включая ветровые турбины, энергосберегающие лампочки и гибридные двигатели автомобилей [1, 3].

Концентрации редкоземельных элементов в земной коре достаточно низкие. Месторождений, характеризующихся высокой концентрацией редкоземельных элементов, позволяющих вести экономически эффективную добычу, чрезвычайно мало [1, 2].

Россия владеет не менее 20% мировых запасов редкоземельных металлов, однако с их производством имеются большие проблемы. Добыча сырья составляет всего порядка 2% от мировой. А производство изделий с РЗМ в России занимает менее 1%. Для покрытия потребностей отраслей народного хозяйства и развития российской редкоземельной промышленности особый упор следует делать на попутное извлечение РЗМ из перерабатываемых многокомпонентных руд и бедного техногенного сырья, а не на разработку новых месторождений [4].

Инновационным способом извлечения редкоземельных элементов из низкоконцентрированного сырья и промышленных продуктов его переработки является ионная флотация. Метод ионной флотации обладает избирательностью, высокой скоростью проведения процесса, эффективностью при низких исходных концентрациях катионов металла [4]. Электрофлотационная технология обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими технологиями извлечения, поэтому разработка данной технологии по извлечению индивидуальных редкоземельных элементов является актуальной научной задачей [5].

### Методическая часть

Извлечение ионов Се (III), (IV) из водных растворов осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми металл-оксидными анодами.

Исследования проводили в растворах серноокислого и азотноокислого Се (III) и Се (IV) в диапазоне концентраций по ионам металла от 10 до 600 мг/л при комнатной температуре (20±2 °С). В качестве фонового электролита, позволяющего повысить электропроводность, использовали раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 1 г/л.

Перевод ионов церия в форму малорастворимых соединений осуществлялся путём корректировки pH растворов. Эксперименты проводились в интервале pH 2 – 12.

Эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений Се (III), (IV) из раствора оценивали по степени извлечения  $\alpha$  (%), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием церия в растворе к их исходному содержанию (суммарно в дисперсной и ионной формах):

$$\alpha = [(c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}})/c_{\text{исх}}] \cdot 100\%.$$

Массовую концентрацию церия (III), (IV) измеряли по стандартизованной методике на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Termo Scientific.

Определение распределения частиц по размерам проводили с помощью лазерного анализатора частиц Nanotrac.

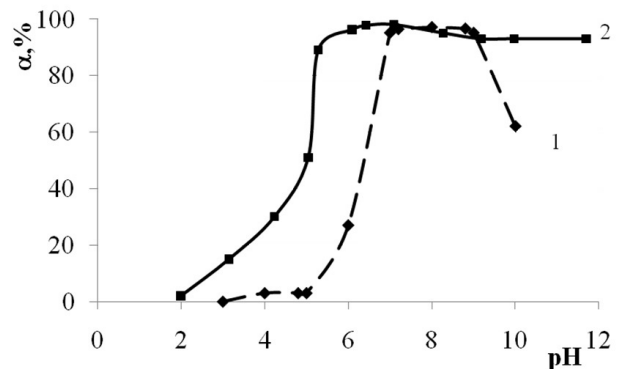
Измерение дзета-потенциала частиц основывалось на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля и проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano».

Измерения были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изучено влияние pH среды на степень извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV) (рис. 1).

Установлено, что начиная с pH 6,5 степень извлечения церия (IV) превышает 95%. Можно предположить, что при данных значениях pH 98 – 99% ионов церия (IV), находящихся в растворе, образуют труднорастворимые соединения. В то же время, можно отметить, что 96 – 97% ионов церия



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) малорастворимых соединений церия(III), (IV) от pH раствора: 1 –  $\alpha(\text{Ce}^{3+}) = f(\text{pH})$ ; 2 –  $\alpha(\text{Ce}^{4+}) = f(\text{pH})$ .  $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 100$  мг/л;  $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100$  мг/л;  $i=0,4$  А/л; продолжительность процесса  $\tau = 10$  мин

**Fig. 1.** The dependence of the degree of extraction ( $\alpha$ ) for cerium (III), (IV) compounds on the pH of the solution: 1 –  $\alpha(\text{Ce}^{3+}) = f(\text{pH})$ ; 2 –  $\alpha(\text{Ce}^{4+}) = f(\text{pH})$ .  $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 100$  mg/l;  $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100$  mg/l;  $i=0,4$  A/l; process duration  $\tau = 10$  min

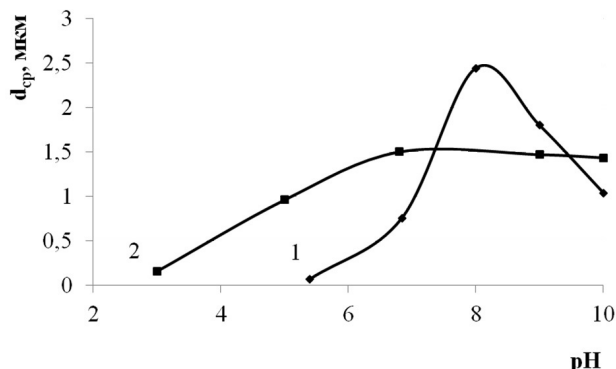
(III) переходят в малорастворимые соединения в интервале рН 7 – 9.

При значениях рН < 5 электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений церия (III) не протекает, т.к. установлено, что размер малорастворимых частиц церия(III) не превышает 0,1 мкм.

Известно, что определяющей стадией электрофлотационного процесса является стадия формирования флотокомплекса частица – пузырек газа. Для осуществления эффективного захвата частицы пузырьком газа необходимо определенное соотношение их геометрических размеров, которое определяет эффективность столкновения их и последующего притяжения, следовательно, чем меньше размер частиц, тем ниже эффективность извлечения [5].

Была изучена зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц от рН среды.

Из представленных данных видно, что наибольший диаметр дисперсных частиц церия (III) наблюдается при рН = 8, а дисперсных частиц церия (IV) при рН 6,5 – 9. В этом случае степень извлечения ионов церия (III), (IV) стремится к 100% (рис 1). В щелочной среде (рН > 8)  $d_{ср}$  церия (III) уменьшается. Можно предположить, что уменьшение диаметра частиц связано с их частичным растворением, т.е. с изменением состава частиц и



**Рис. 2.** Зависимость среднего гидродинамического диаметра  $d_{ср}$  малорастворимых частиц церия от рН раствора. 1 – для дисперсных частиц церия (III); 2 – для дисперсных частиц церия (IV)

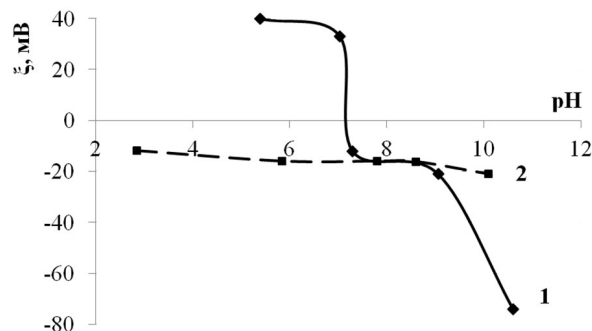
**Fig. 2.** The dependence of the average hydrodynamic diameter  $d_{av}$  of particles of cerium from the pH of the solution. 1 - for the dispersed particles of cerium (III); 2 - for the dispersed particles of cerium (IV)

их заряда (рисунок 3).

Из рисунка 2 видно, что при рН = 8 средний гидродинамический диаметр дисперсных частиц церия (III) на 1 мкм больше  $d_{ср}$  малорастворимых частиц церия (IV), однако  $\alpha(\text{Ce (III)})$  при данном значении рН лишь на 2% превышает  $\alpha(\text{Ce (IV)})$  (рисунок 1).

Изучено влияние рН среды на значения зарядов частиц дисперсной фазы церия (III), (IV) (рис. 3).

Следует отметить, что в растворе, содержащем дисперсные частицы церия (III), кривая зависимости  $\zeta$ -рН пересекает ось абсцисс при рН ~ 7,2



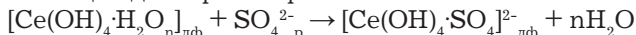
**Рис. 3.** Зависимость заряда ( $\zeta$ -потенциала) частиц дисперсной фазы церия от рН раствора: 1 – для частиц дисперсной фазы церия (III); 2 – для частиц дисперсной фазы церия (IV).  $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100 \text{ мг/л}$

**Fig. 3.** The dependence of the charge ( $\zeta$ -potential) of dispersed particles of cerium from the pH of the solution: 1 - for the dispersed particles of cerium (III); 2 for dispersed particles of cerium (IV)  $c_0(\text{Ce}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $c_0(\text{Ce}^{4+}) = 100 \text{ мг/л}$

(изоэлектрическая точка ИЭТ), далее происходит перезарядка поверхности частиц, знак заряда меняется с положительного на отрицательный (рис. 3, кр. 1). Наблюдается резкое снижение значений электрокинетических потенциалов: с повышением рН раствора до 10,5, значение  $\zeta$ -потенциала снижается до -74 мВ.

Механизм формирования заряда дисперсной фазы может быть представлен следующим образом. В кислых растворах в механизме формирования заряда участвуют в первую очередь ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$ , находящиеся в избытке по отношению к гидроксил-ионам. Таким образом, дисперсная частица имеет положительный заряд, что подтверждают результаты электрокинетических измерений. В этом случае дисперсная фаза может быть схематично представлена в виде:  $[\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Ce}(\text{OH})]_{дф}^{2+}$ . При повышении рН гидроксид металла вследствие сорбции продуктов гидролиза перезарядается (часть  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  переходит в  $\text{Ce}(\text{OH})^{4-}$ ) и частица может быть представлена в виде  $[\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Ce}(\text{OH})_4]_{дф}^{1-}$ . Экспериментальные измерения подтверждают смену знака заряда с ростом рН среды.

Напротив, дисперсные частицы церия (IV) заряжены отрицательно во всём интервале рН (рис. 3, крив. 2), что связано с высокой сорбционной активностью  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов на свежесформированных частицах дисперсной фазы:



В то же время, в соответствии с данными, приведёнными на рисунке 3, в водном растворе  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , с ростом рН наблюдается незначительное изменение значений электрокинетического потенциала частиц, что может быть связано с конкуренцией адсорбированных на поверхности частиц  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  ионов, содержание которых в растворе повышается с ростом рН, что, в итоге, приводит к снижению значений  $\zeta$ -потенциала в интервале рН 8,5 – 10.



Таблица 1. Зависимость степени извлечения соединений  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  от продолжительности процесса  
Table 1. The dependence of the degree of extraction of cerium (III), (IV) compounds from the process time

$\alpha(Мe^{n+}), \%$	$c_0,$ мг/л	Продолжительность процесса $\tau$ , мин Process time $\tau$ , min				
		2	5	10	15	20
$Ce^{3+}$	50	75	86	88	90	92
	150	85	95	96	96	97
	300	75	95	97	97	99
$Ce^{4+}$	10	78	86	87	88	89
	100	82	93	98	99	99
	150	92	98	99	99	99

\* $pH_0(Ce^{3+}) = 8$ ;  $pH_0(Ce^{4+}) = 6,5 - 7$

С повышением pH, значения  $\zeta$ -потенциала частиц снижаются, но не столь существенно, как в растворе с дисперсными частицами церия (III).

Резкое снижение  $\zeta$ -потенциала частиц церия (III) при значениях pH > 9 приводит к торможению коагуляционных процессов, к уменьшению среднего гидродинамического диаметра частиц и, соответственно, к снижению их степени извлечения (рисунок 1).

Простым и эффективным средством управления электрофлотационным процессом является регулирование токовой нагрузки. Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) соединений  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  от объемной плотности тока представлены на рисунке 4.

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 4 видно, что с ростом плотности тока степень извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV) незначительно воз-

растает. Отметим, что максимальная степень извлечения церия (III) наблюдается при 0,4 и 0,6 А/л, однако проведение эксперимента при высокой плотности тока приводит не только к повышенным энергозатратам, но и к увеличению скорости газовых потоков, а, следовательно, и к возможному разрушению пенного слоя. Аналогичные результаты были получены при исследовании влияния объемной плотности тока на степень извлечения соединений церия (IV). Дальнейшие исследования проводились при  $i = 0,4$  А/л.

Была изучена зависимость степени извлечения соединений  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  от продолжительности процесса (таблица 1).

Экспериментальные данные, представленные в таблице 1, показывают, что с ростом продолжительности процесса  $\alpha$  растет и достигает максимального значения уже при 10 минутах, дальнейшее увеличение продолжительности процесса не целесообразно, так как не приводит к существенному увеличению  $\alpha$ .

Для определения области использования электрофлотации представляет практический интерес влияние исходной концентрации извлекаемого компонента на его степень извлечения. Известно, что нижний предел исходной концентрации определяется растворимостью ионов металла, верхний – коагуляционными процессами и седиментацией осадка.

Зависимость степени перевода соединений церия (III), (IV) от его начальной концентрации в растворе представлена в таблице 2.

Из экспериментальных данных, представленных в таблице 2, можно отметить, что максимальная степень извлечения малорастворимых соединений церия (III) наблюдается в диапазоне начальных концентраций по иону  $Ce^{3+}$  до 300 мг/л, а для наиболее полного извлечения соединений церия (IV), диапазон начальных концентраций сужается до 200 мг/л. При дальнейшем увеличении концентрации ионов церия (III), (IV), эффективность электрофлотационного извлечения их малорастворимых соединений снижается вследс-

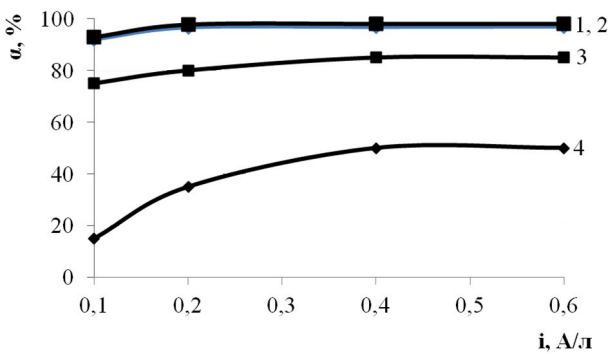


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) малорастворимых соединений  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  от объемной плотности тока (А/л) при разных начальных концентрациях.

$c_0(Ce^{3+}) = c_0(Ce^{4+}) = 100$  мг/л: 1. -  $\alpha(Ce^{3+}) = f(i)$ ; 2. -  $\alpha(Ce^{4+}) = f(i)$ ;  $pH_0(Ce^{3+}) = 8$ ;  $c_0(Ce^{3+}) = c_0(Ce^{4+}) = 300$  мг/л: 3. -  $\alpha(Ce^{3+}) = f(i)$ ; 4. -  $\alpha(Ce^{4+}) = f(i)$ ;  $pH_0(Ce^{4+}) = 6,5 - 7$ .  $\tau = 10$  мин,

Fig. 4. The dependence of the degree of extraction ( $\alpha$ ) for cerium (III), (IV) compounds on bulk current density (A/l) at different initial concentrations.

$c_0(Ce^{3+}) = c_0(Ce^{4+}) = 100$  mg/l: 1. -  $\alpha(Ce^{3+}) = f(i)$ ; 2. -  $\alpha(Ce^{4+}) = f(i)$ ;  $pH_0(Ce^{3+}) = 8$

$c_0(Ce^{3+}) = c_0(Ce^{4+}) = 300$  mg/l: 3. -  $\alpha(Ce^{3+}) = f(i)$ ; 4. -  $\alpha(Ce^{4+}) = f(i)$ ;  $pH_0(Ce^{4+}) = 6,5 - 7$ .  $\tau = 10$  min

**Таблица 2. Зависимость степени извлечения соединений церия (III), (IV) от его начальной концентрации в растворе**

**Table 2. The dependence of the degree of extraction of cerium (III), (IV) compounds from their initial concentration in the solution**

$c_0(M^{n+})$ , мг/л	$\alpha(Ce^{3+})$ , %	$\alpha(Ce^{4+})$ , %
10	60	95
50	85	96
100	88	98
150	96	99
200	98	85
300	91	50
350	50	42
400	0	37
450	-	32
600	-	25

\* $i = 0,4$  А/л;  $\tau = 10$  мин;  $pH_0(Ce^{3+}) = 8$ ;  $pH_0(Ce_{4+}) = 6,5 - 7$

твие протекания коагуляционных процессов, что приводит к снижению скорости всплытия фторокомплексов и активизации седиментационных процессов в аппарате [5].

### **Выводы**

1. Показана возможность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV).

2. Установлено, что полнота и эффективность процесса извлечения малорастворимых соединений церия (III), (IV) зависит от размера и заряда частиц дисперсной фазы.

3. Определены оптимальные условия: для электрофлотации соединений церия (III):  $pH = 8$ ,  $i = 0,4$  А/л,  $\tau = 10$  мин,  $\alpha = 98\%$ ;

для электрофлотации соединений церия (IV):  $pH = 6,5 - 7$ ,  $i = 0,4$  А/л,  $\tau = 10$  мин,  $\alpha = 98\%$ .

4. Установлено, что ионы церия (III) наиболее эффективно извлекаются при концентрации до 300 мг/л, ионы церия (IV) – до 200 мг/л.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания на оказание услуг (выполнения работ) № 2014/171.*

### **Список литературы**

#### **Reference**

1. Постолатьяева А., Твердов А., Жура А. Редкоземельные месторождения – особенности, сложности и перспективы. // «Золото и технологии» март 2013. №1(19) – С. 32-36.  
Postolatyeva A., Tverdov A., Zhura A. Rare-earth ores-features, problems and prospects. "Gold and Technologies" 2013. - №1(19). P.32-36.

2. Кудрин В.С., Чистов Л.Б. Состояние минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов, перспективы ее развития и освоения // Минеральные ресурсы России.-1996.-№5.- С.8-13.

Kudrin V.S., Chistov L.B. The state of mineral source base for rare-earth metals, prospects for the development. Russia mineral resources. 1996. №5. p. 8-13.

3. Колобов Г.А., Елютин А.В. Новые технологии извлечения редких металлов из вторичного сырья [Электронный ресурс] URL: [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M\\_28\\_12.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M_28_12.pdf) (дата обращения: 13.07.2014).

Kolobov G.A., Elutin A.V. New processes for the extraction of rare metals from secondary sources. Electronic resource. [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M\\_28\\_12.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M_28_12.pdf)

4. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Ионная флотация – перспективный способ переработки редкоземельного сырья // «Естественные и математические науки в современном мире»: материалы VIII международной заочной научно-практической конференции. (22 июля 2013 г.) - Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. - С. 133 – 138

Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. Ions flotation – a promising method for the treatment of rare-earth row materials. Natural science and mathematics in the modern world. Novosibirsk, "SibAK". 2013. p. 133-138.

5. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий; Под ред. Колесникова В.А.// М.: Химия. 2007. – 307 с. Kolesnikov V.A., Ilyin V.A., Kapustin Yu.I. Industrial Waste Water purification by electroflotation. M., Khimia. 2007. 307 P.

### **Сведения об авторах**

**Гайдукова Анастасия Михайловна**, аспирант, кафедра ТЭП; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9., тел. 8(926)917-11-44, E-mail: [gaydukova.nastya@gmail.com](mailto:gaydukova.nastya@gmail.com)

**Бродский Владимир Александрович**, научный сотрудник, к.х.н, 8(916)207-71-99, [vladimir\\_brodsky@mail.ru](mailto:vladimir_brodsky@mail.ru)

**Колесников Владимир Александрович**, профессор, ректор, д.т.н., тел. 8(499)978-61-70

### **Information about authors**

**Gaidukova Anastasia**, postgraduate student, Dept. of Electrochemistry; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9, Tel. 8 (926) 917-11-44, E-mail: [gaydukova.nastya@gmail.com](mailto:gaydukova.nastya@gmail.com)

**Brodskiy Vladimir**, PhD, Scientific associate of the electrochemical eng. Dept., D. Mendeleev University, E-mail: [vladimir\\_brodsky@mail.ru](mailto:vladimir_brodsky@mail.ru)

**Kolesnikov Vladimir**, Doctor of Technical Science, Professor, Rector, E-mail: [rector@muctr.ru](mailto:rector@muctr.ru)

УДК 628.16

## **Электрофлотация. Пути развития**

**Ильин В.И.**

Наряду с традиционными методами механической, химической и биологической очистки воды широкое применение находят электрохимические методы, как например процесс электрофлотации. Короткий обзор о применении и развитии метода в нашей стране и за рубежом. Пути совершенствования процесса электрофлотации и вклад РХТУ им. Д.И.Менделеева в его развитие.

## **Historical Review of Electroflotation**

**Il'in V.I.**

Electroflotation is known since 1904 and was actively developing after the Second World War. Considerable contribution (35%) has been done by soviet and Russian scientists, in particular at the Mendeleev University, where research on electroflotation is headed by Prof. Vladimir A.Kolesnikov. A number of new practical applications of electroflotation related with the environment protection appeared there since 1986. New processes have been implemented in Russian industry and sold to USA, Canada and Italy.

Современная электрохимия составляет обширную область человеческих знаний и играет важную роль в экономике. Успехи электрохимии в существенной степени связаны с созданием теоретических основ этой дисциплины.

Основные исследования в области электрохимии были осуществлены главным образом, в XX столетии. Этот период характеризовался особенно большим прогрессом в теоретической электрохимии: развитие теории процессов на границе электрод-раствор, изучение адсорбционных явлений на этой границе и их роли в кинетике электрохимических реакций. Крупные успехи были достигнуты в изучении и раскрытии сущности явления пассивности металлов, электрокристаллизации, электрокатализа и т.д.

Большое практическое значение имеют прикладные аспекты электрохимии: создан целый ряд электрохимических производств: производство различных продуктов и гальванотехника. Важную роль играют создание автономных химических источников тока и электрохимических преобразователей информации, разработка эффективных способов борьбы с коррозией металлов и сплавов, а также электрохимическая размерная обработка металлов.

Развитие электрохимии стимулируется появлением новых технических задач, в частности, охраны окружающей среды, одной из актуаль-

ных направлений которой является очистка производственных сточных вод. Наряду с традиционными методами механической, химической и биологической очистки воды применение находят и электрохимические методы.

Среди электрохимических методов особое место занимает процесс электрофлотации, в котором газовые пузырьки образуются при электролитическом разложении воды с выделением на катоде пузырьков водорода, а на аноде – кислорода (и/или хлора при наличии в воде хлоридов). Газовые пузырьки, всплывая в объеме воды, взаимодействуют с частицами дисперсной и эмульгированной фаз. В результате происходит их взаимное слипание, обусловленное уменьшением поверхностной энергии между флотируемой частицей и газовым пузырьком на границе раздела фаз жидкость-газ. Плотность образовавшихся флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их всплытие на поверхность воды с образованием пенного слоя [1].

Процесс с использованием электролизных газов в качестве разделительной фазы при извлечении минералов в области флотационного обогащения руд был описан Франкисом Эдвардом Эдвардом в заявке на изобретение, которая была зарегистрирована 15 июня 1904 г. Решение о выда-

че патента под № 13578 в Великобритании по данной заявке датировано 15 июля 1905 г.

Согласно предложенному процессу руда перемалывается и смешивается с достаточным количеством подходящей жидкости, в результате этого образуется суспензия, которая поступает в сосуд с электродами, подсоединёнными к источнику тока. Когда ток проходит через суспензию, происходит выделение на электродах газов, которые способствуют отделению части компонентов руды от жидкости. Благодаря тому, что одна часть частиц скапливается в верхней части сосуда, а другая - в нижней части, отделение верхней части суспензии от нижней обеспечивает эффект непрерывного разделения.

В 1911 г. Х. Паркером (Пат. 1069169 США) была разработана конструкция устройства для отделения частичек твёрдого материала и красителей от жидкости, в которой они содержатся в виде суспензии с использованием мелких газовых пузырьков, образующимися в результате электролитической обработки воды.

В 1922 г. в Германии запатентован способ (Пат. 347240) получения минералов из рудной смеси мокрым способом посредством электролитически полученных газовых пузырьков.

В 1946 г. в СССР П. М. Рывкиным с сотрудниками запатентован способ (А. с. 66558) основанный на использовании электролитных газовых пузырьков кислорода и водорода для увлечения частиц флотируемого материала на поверхность пульпы.

Рассматриваемый способ впервые был назван «электрическая флотация» и затем «электролитическая флотация» Н. Ф. Олофинским в 1946 г.

До начала 50-х г. прошлого века работы в Советском Союзе в основном шли по поиску путей применения электрофлотации для интенсификации флотационных процессов обогащения полезных ископаемых, руд и минералов и основывались на теоретических разработках процесса напорной флотации.

О возможности применения в СССР электрофлотации в целях водоочистки стало известно в 1951 г., когда способ был использован в г. Горьком (ныне Нижний Новгород) для очистки загрязнённых жидкостей. Исследованиями, проведёнными в этом направлении Н. В. Политковской, было установлено, что по эффективности электрофлотация экономичнее и проще в эксплуатации, чем биохимические способы аэрации или биофильтрации. Однако в то время исследований оказалось недостаточно, чтобы обеспечить широкое применение электрофлотации в практике водоочистки [2].

Одними из первых в СССР вопросом очистки сточных вод от нефтепродуктов электрофлотацией начали заниматься в Уфимском нефтяном

институте на кафедре общей химии. Здесь в 1960 г. была спроектирована промышленная электрофлотационная установка производительностью 40 м<sup>3</sup>/ч, которая в 1961 г. была изготовлена и смонтирована на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе. Однако из-за прекращения выделения финансовых средств работы были приостановлены и в дальнейшем проводились лишь в узком лабораторном масштабе [3].

В конце 1950-х гг. сотрудниками Молдавского научно-исследовательского института пищевой промышленности было предложено удалять взвешенные частицы из виноградного сока флотацией газовыми пузырьками. Способ получения газовых пузырьков в процессе флотации электролизом вначале получил название «электросепарирование», а в дальнейшем вместо этого термина по предложению проф. И. С. Павлова был введен термин «электрофлотация» [4].

Среди других направлений работ, проводимых в 1960–1970-е гг., следует выделить применение электрофлотации для очистки подземных вод и отходов кожевенной и целлюлозно-бумажной промышленности. Следует отметить, что большинство проводимых работ не выходило за рамки лабораторных исследований.

До 1970 г. общий фонд изобретений по электрофлотации наполнялся слабо. Так, за период с 1913 по 1969 гг. было запатентовано всего 24 изобретения, из которых СССР принадлежат – 2, Норвегии – 7, Франции – 5, Великобритании – 5, США – 4 и Швейцарии – 1 [5].

Патентный фонд в области электрофлотации начал активно развиваться с 1970 г., что связано с возрастающим вниманием во всём мире к проблеме охраны окружающей среды и, в частности, к очистке промышленных сточных вод.

Основные пики, характеризующие интенсивное развитие электрофлотационного метода, отмечены в 1974, 1977 и 1980 годах. В эти годы патентовалось 12–15 изобретений в год.

Значительный вклад в этот период внесли СССР (35 %), Япония (15 %) и США (8 %). Если в СССР и Японии основное внимание уделялось конструкторским разработкам, то в США – разработке технологических решений [6].

Важным условием для успешного осуществления электролиза и направления электрохимического процесса по желаемому пути, является выбор материала электродов. В процессах электрофлотации могут использоваться растворимые и нерастворимые аноды. Электрофлотация с растворимыми анодами (Fe, Al) часто носит название электрофлотокоагуляция. Данный метод широко используется в системах «Элион», разработанных специалистами Украинского университета

инженеров водного хозяйства. Их основной отличительной особенностью является использование растворимых стальных анодов и флотационное извлечение частиц загрязнений водородом и диспергированным воздухом [1].

В качестве нерастворимых и малоизнашивающихся анодных материалов в процессах электрофлотации нашли применение свинец, платина, графит, платинированный титан и др.

В 80-е и последующие годы большой вклад в развитие и совершенствование электрофлотационного метода внесли высшие учебные заведения. Так, с 1986 г. в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева (с 1992 г. – Российский химико-технологический университет) на кафедре технологии электрохимических производств (ТЭП) по инициативе В. А. Колесникова начаты работы по исследованию электрофлотационного процесса с применением малоизнашиваемых анодов ОРТА для извлечения из водных растворов малорастворимых соединений цветных и тяжёлых металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Fe, Al и др.) [7].

В 1989 г. была создана научно-исследовательская группа, в состав которой вошли аспиранты и сотрудники кафедры. Основным направлением работ стало изыскание путей повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения дисперсных частиц различных малорастворимых соединений цветных и тяжёлых металлов и разработка математических моделей электрофлотационных аппаратов при последующей оптимизации их устройства и режима работы. Такой подход к исследованию оказался очень плодотворным и привёл к успешным результатам при разработке и совершенствовании многих технологий очистки гальванических сточных вод.

Наибольший успех как в научном, так и в практическом плане завоевала разработка модуля глубокой очистки сточных вод, предназначенного для очистки и доочистки сточных вод гальванического производства от малорастворимых соединений тяжёлых и цветных металлов до нормативов предельных концентраций в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. О высоком спросе разработки свидетельствует её широкая продажа не только на отечественном рынке, но и за рубеж, в частности, в США, Канаду и Италию.

С конца 1980-х гг. на кафедре ТЭП создано и успешно развивается научное направление в области извлечения загрязнений из жидких отходов гальванотехники с использованием электрофлотомембранных процессов, представляющих собой сочетание процессов мембранного электролиза и электрофлотации. В данном направлении разработан ряд технических решений по созданию ма-

лоотходных водоочистных технологий, позволяющие минимизировать использование химических реагентов, сброс сточных вод и утилизировать цветные металлы.

В начале 2000-х гг. в РХТУ начаты работы в области интенсификации электрофлотационного процесса извлечения загрязняющих веществ из производственных сточных вод. Казалось бы, процесс был исследован, но и здесь были найдены новые технологические и технические решения, позволяющие сократить продолжительность электрофлотации в 2–3 раза и снизить энергозатраты на 30–40 % [8]. Наряду с этим начаты работы по разработке электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы гидроксидов металлов из концентрированных растворов, очистке водных растворов от нефтепродуктов и ПАВ. В этих направлениях активное участие принимали аспиранты и сотрудники университета.

Скорейшему внедрению инновационных разработок в промышленность способствовало создание при РХТУ подразделения «Технопарк «Экохимбизнес 2000+», оснащённого современной производственной базой, в том числе для выпуска электрофлотационной техники.

Несмотря на то, что наряду с отечественными исследованиями разработке технологических и конструктивных решений с использованием электрофлотации уделяется большое внимание во многих странах мира (включая США, Индию, Бразилию, Китай, Тайвань, Финляндию, Южную Корею и др.), неизменным лидером в данной области является РХТУ им. Д. И. Менделеева. Так, специалистами РХТУ за последние 15 лет создано более 100 разработок новой продукции и технологий, опубликовано более 500 научных работ, из которых 8 монографий, подготовлено более 100 инженеров, Успешно защищены докторская и 23 кандидатских диссертаций. Авторами около 15 % охранных документов мирового патентного фонда за последние 12 лет являются сотрудники РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Хотя к настоящему времени достигнуты значительные успехи в исследовании и совершенствовании электрофлотационного процесса, развитие науки и техники ставит перед исследователями всё новые и новые задачи. Сотрудники университета продолжают активно работать в поиске новых направлений применения электрофлотации. Одним из перспективных направлений является исследование закономерностей электрофлотационной обработки водных растворов, содержащих растворённые органические загрязнения (фенолы, красители). Как показали предварительные исследования, целесообразным является комбинирование процессов электрофло-

тации и электрокатализа, что позволит не только полнее использовать окислительные свойства электрогенерированных агентов, но и создавать благоприятные предпосылки для разработки малоотходных технологий водоочистки.

Заслуживает внимание проведение исследований по выявлению возможности и целесообразности применения электрофлотации для обработки водных систем, содержащих биологические объекты (бактерии и микроорганизмы).

Деятельное участие в развитии теории и практики электрофлотационного процесса внесли также такие высшие учебные заведения как: Московский институт инженеров сельскохозяйственного производства, Ставропольская государственная сельскохозяйственная академия, Оренбургский государственный университет, Воронежская государственная технологическая академия, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, Пермский государственный педагогический университет, Южно-Уральский государственный университет. Много было сделано в области теории и практики электрофлотационного метода и другими научными организациями, высшими учебными заведениями, проектными институтами и предприятиями. Эти работы продолжаются и в настоящее время.

Таким образом, электрофлотационный процесс находит в настоящее время и может найти в дальнейшем широкое применение в технологии очистки сточных вод.

### **Список литературы Reference**

1. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Ю. И. Капустин, др. – М.: Химия, 2007 – 304 с.

Electroflotation technology of industrial wastewater / V.A. Kolesnikov, V. I. Il'in, Kapustin Yu.I. et al. – Moscow: Khimiy, 2007 – 304 p.

2. Матов Б. М. Электрофлотационная очистка сточных вод. – Кишинёв: Карта Молдовеняскэ, 1982. – 170 с.

Matov B. M. Electroflotation treatment of wastewater. Kishinev: Karty Moldobenycke, 1982. – 170 p.

3. Ильин В. И. Технологические и технические разработки в области электрофлотационной очистки сточных вод. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 83 с.

Il'in V. I. Technological and engineering developments in the field of electroflotation wastewater treatment. – Moscow: D. Mendeleev

University of Chemical Technology of Russia, 2013. – 83 p.

4. Матов Б. М. Электрофлотация взвешенных частиц виноградного сока: автореферат дис. ... канд. техн. наук / КТИПП. – Киев, 1963. – 20 с.  
Matov B. M. Electroflotation of fluidized fragments of grape juice: author's abstract dis. ... cand. techn. sciences / КТИПП. – Kiev, 1963. – 20 p.

5. Вилинская В. С. Отчёт о научно-исслед. работе «Состояние развития и информационный анализ технических решений в области обработки и очистки воды электрохимическими методами» /№ 81050158. – М.: ВНИИГПЭ, 1985. – 88 с.

Vilinskaya V. S. The report on a research work «The state of development and information analysis of engineering solutions in the field of processing and of water purification by electrochemical methods» /№ 81050158. – М.: VNIIGPI, 1985. – 88 p.

6. Вилинская В. С. Электрохимические методы очистки воды: Обзор / под. ред. Г. Н. Бахтуковой. – М.: ВНИИПИ, 1987. – 36 с.

Vilinskaya V. S. Electrochemical methods of wastewater purification: the review / edited by G. N. Bachtukovoy. – М.: VNIPI, 1987. – 36 p.

7. Ильин В. И. Электрофлотация в процессах водоподготовки, очистки, обеззараживания сточных вод и обработки осадков. 1988–2007. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – 84 с.

Il'in V. I. Electroflotation in water pretreatment, purification of wastewater and processing of precipitations. 1988–2007. – Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2008. – 84 p.

8. Ильин В. И. Интенсификация электрофлотационных процессов извлечения загрязняющих веществ из техногенных жидких отходов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – 128 с.

Il'in V. I. Intensification of the electroflotation process of recovery of contaminants from anthropogenic liquid waste. – Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2008. – 128 p.

### **Сведения об авторах**

**Ильин Валерий Иванович** - к.т.н., ведущий научный сотрудник, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9; e-mail: lera@mail.ru.

### **Information about authors**

**Il'in Valery Ivanovich** - senior researcher, Dept. of Electrochemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9. tel: 7(499)978-61-70.

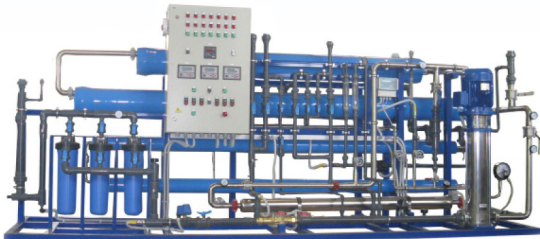
## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ЗАО "БМТ"   
г. Владимир

### Технологические решения:

- Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию
- Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1 «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде
- Обезвреживание гальванических шламов
- Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов
- Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

**Внедрено более 50 локальных и комплексных сооружений очистки сточных вод гальванических производств**



Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам

Россия, 600033, Владимир, ул. Элеваторная 6  
Тел.: (4922) 52-23-43, Тел./Факс: (4922) 52-23-52  
E-mail: vladimir@vladbmt.ru  
[www.vladbmt.com](http://www.vladbmt.com)

### Процессы и материалы:

- обезжириватели марки КХ;
- композиции для фосфатирования КЦФП®, КАФК®, КЕММИКС®;
- блескообразователи и композиции LIKONDA®, LIMEDA®;
- аноды и вспомогательные материалы.

### Оборудование:

- выпрямители FLEX KRAFT — шеф-монтаж, гарантия и сервис, склад запасных частей;
- фильтровальные установки и насосы MEFIAG;
- электронагреватели и системы контроля параметров.

### Оснастка:

- разработка и изготовление подвесок, анодных корзин;
- нанесение пластизольного покрытия на подвески любой сложности и другие изделия.



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ  
ТЕХНОЛОГИИ

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е  
(831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62, 415-75-16  
email: [info@galvanotech.ru](mailto:info@galvanotech.ru)

[www.galvanotech.ru](http://www.galvanotech.ru)

**Международная научно-практическая конференция  
«Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в  
технологиях, экологии и оборудовании»**



17-19 февраля 2015 г., Москва, МВЦ «Крокус Экспо», павильон №1, зал №1

**ПРИГЛАШЕНИЕ**

Российское и Московское Химические Общества им. Д.И.Менделеева, Российское общество гальванотехников, РХТУ им. Д.И. Менделеева, выставочная компания «ПРИМЭКСПО», журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» приглашают вас принять участие в **Международной научно-практической конференции «Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»**. Конференция состоится в рамках 12-й Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий **ExpoCoatingMoscow 17-19 февраля 2015 г., в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо»**.

Конференция, на которой ежегодно проходят заседания, семинары и круглые столы, отличается атмосферой конструктивного диалога специалистов в области обработки поверхности и гальванотехники. С докладами выступят ведущие российские и зарубежные специалисты, представители компаний, создающих современные технологии, добавки, приборы и методы контроля, занимающихся реконструкцией гальванических цехов, проектированием и созданием современного экологически рационального оборудования.

Участники конференции смогут ознакомиться с последними научно-техническими достижениями в области гальванотехники и защиты от коррозии, оборудования и технологий для обработки поверхности, для сварки полимерных материалов в гальванотехнике, их практического применения в промышленности, решения экологических проблем, управления производством.

Участие в конференции и посещение крупнейшей в России по количеству участников и посетителей специализированной международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий на металлы, сплавы, пластические массы, дерево, керамические материалы и бетон ExpoCoatingMoscow – прекрасная возможность для специалистов различных отраслей промышленности найти новых партнеров и заказчиков, получить полную информацию о состоянии дел в отрасли и решить свои производственные задачи.

**Программа конференции:**

Дата проведения/Секции	Гальванотехника	Подготовка и окраска поверхности	Защита от коррозии	Сварка полимерных материалов
17 февраля	10-00:12-00	12-30:14-45	15-00:18-00	
18 февраля	10-00:12-00 16-30:18-00			13-00:16-00
19 февраля	10-00:14-00			

**Оргкомитет конференции:** д.т.н., проф. Ваграмян Т.А., д.х.н., проф. Кругликов С.С., д.т.н., проф. Меньшиков В.В., к.х.н., доц. Григорян Н.С. (все РХТУ им. Д.И.Менделеева); д.х.н., проф. Кузнецов Ю.И. (ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина); д.х.н., проф. Тимонин В.А. (МАМИ); к.т.н., проф. Шишкина С.В. (ВГУ); д.т.н., проф. Виноградов С.С. (ВИАМ); к.х.н. Богословский К.Г., Акимова Е.Ф. (все НПО Лакокраскокрытие); к.т.н. Окулов В.В. (ООО «Арбат»), Орехова Е.С. (журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»).

**Организационный взнос слушателя с правом на посещение всех секций:** 6962 руб. с учетом НДС.  
**Организационный взнос докладчика - экспонента выставки (за 1 доклад в любой секции):** 6962 руб. с учетом НДС.

**Организационный взнос докладчика - неэкспонента выставки (за 1 доклад в любой секции):** 20 001 руб. с учетом НДС.

**Стоимость публикации тезисов по всем секциям:** 708 руб. с учетом НДС

**Стоимость рекламы в сборнике тезисов:** 5782 руб. за 1 стр. с учетом НДС

По вопросам выступления с докладом в секции «Гальванотехника» и публикации тезисов обращайтесь, пожалуйста, в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу 125047, Москва, Миусская пл., 9. Тел. +7 (499) 9785990, факс +7 (495) 6092964, e-mail: gtech@muctr.ru

По вопросам выступления с докладом в остальных секциях, размещения рекламы и дополнительных спонсорских возможностей обращайтесь, пожалуйста, в Оргкомитет выставки: тел. +7 (812) 380-60-02/00, факс +7 (812) 380-60-01, e-mail: coating@primexpo.ru, www.exposcoating.ru Контактное лицо: Римма Мангушева.



Оплата должна быть произведена не позднее **5 февраля 2015 г.**

**По организационным вопросам и вопросам оплаты участия в конференции** обращайтесь, пожалуйста:

- в МХО им. Д.И. Менделеева. Тел./факс +7(495) 6258600, 7420422, e-mail: mxo@asvt.ru Контактное лицо: Николай Николаевич Богачев.

- или в компанию «ПРИМЭКСПО». Тел. +7(812) 3806002/00, факс: +7(812) 3806001, e-mail: coating@primexpo.ru, официальный сайт выставки [www.exposcoating.ru](http://www.exposcoating.ru). Контактное лицо: Римма Мангушева.

**Реквизиты для оплаты:**

Все платежи слушателей по всем секциям производятся перечислением на расчетный счет МОО МХО им. Д.И.Менделеева:	ИНН 7710056339, КПП 770201001, р/сч 40703810300000000060, ОАО Банк ВТБ, г. Москва, кор/сч 30101810700000000187, БИК 044525187
Все платежи докладчиков по секции «Гальванотехника» производятся перечислением на расчетный счет МОО МХО им. Д.И.Менделеева:	ИНН 7710056339, КПП 770201001, р/сч 40703810300000000060, ОАО Банк ВТБ, г. Москва, кор/сч 30101810700000000187, БИК 044525187
Все платежи докладчиков по секциям «Сварка полимерных материалов», «Защита от коррозии», «Подготовка и окраска поверхности», а также платежи за рекламу дополнительные спонсорские возможности производятся перечислением на расчетный счет компании «ПРИМЭКСПО»	Перед оплатой Вам необходимо заполнить заявку для регистрации. Форму заявки можно скачать на сайте выставки <a href="http://www.exposcoating.ru">www.exposcoating.ru</a> в разделе «Конференция» или запросить в Оргкомитете по тел. +7 (812) 380 6002/00, e-mail: coating@primexpo.ru Контактное лицо: Римма Мангушева.

**Заезд участников** 16-17 февраля 2015 г.

**Регистрация участников** 17 февраля, 09-00:10-00, МВЦ «Крокус Экспо».

**Место проведения:** Москва, МВЦ «Крокус Экспо», павильон №1, зал №1, конференц-зал №2.

**Как добраться:** станция метро «Мякинино» на территории МВЦ «Крокус Экспо» (выход к павильонам выставочного центра). Для автомобилистов: пересечение МКАД (внешняя сторона, 65-66 км) и Волоколамского шоссе.

**Размещение в гостинице:**

- гостиница «ВЕГА» (Измайловский гостиничный комплекс), ст.м. «Партизанская». Стоимость - 3000-5000 руб. за 1 чел. в сутки

- общежитие РХТУ им. Д.И. Менделеева, ст.м. «Планерная», далее авт. №88 или №96 до остановки «97-я поликлиника». Стоимость – 1500-2000 руб./сутки

**По вопросам размещения в гостинице** обращайтесь, пожалуйста, в МХО им. Д.И. Менделеева.

Тел./факс +7 (495) 6258600, 7420422, e-mail: mxo@asvt.ru Контактное лицо: Николай Николаевич Богачев.

**Правила оформления тезисов конференции.**

1. Объем тезисов - **не более 2-х** стр. на доклад, в 2-х экземплярах. Материал предоставляется в двух видах:
  - **обязательно** в электронном виде на адрес [gtech@mustr.ru](mailto:gtech@mustr.ru) в текстовом редакторе Word, расширение \*.doc или \*.rtf, шрифт TimesNewRoman, 14 кегль, через 1 интервал;
  - в печатном виде (формат бумаги А4, 210x297 мм, поля со всех сторон 3 0 мм, абзац – 1,25 см или 5 интервалов, через 1 интервал).
2. Название доклада, фамилии авторов, наименование организации, полный почтовый адрес, телефон, факс, e-mail печатаются подряд (без переносов и выделений) строчными буквами. Вышеназванные позиции отделяются от основного текста пустой строкой. Текст тезисов также должен быть без переносов.
3. Второй экземпляр тезисов подписывается авторами. Тезисы в электронном виде (направление от организации, акт экспертизы) должны поступить в Оргкомитет не позднее 5 февраля 2015 года.

**В докладах и тезисах не должно содержаться рекламы производимой продукции.**

Список докладов, включённых в программу конференции, будет размещен на интернет-сайте Российского общества гальванотехников [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru) и на сайте выставки [www.exposcoating.ru](http://www.exposcoating.ru)

*РХТУ и м Д.И.Менделеева и МХО им. Д.И.Менделеева с 9 по 20 февраля 2015 г. проводят Курсы повышения квалификации специалистов в области Гальванотехники и гальванохимической обработки поверхности металлов. Для участников курсов предусмотрено бесплатное участие в конференции и посещение выставки. С программой курсов можно ознакомиться на сайте Российского общества гальванотехников [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)*



# ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ  
ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ  
КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАНЫЕ УСТАНОВКИ  
ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД  
ЁМКОСТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ  
СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА  
ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ

Наш адрес:  
392462, Тамбовская обл., г. Уварово,  
ул. Большая Садовая, 29  
Тел./факс: (47558) 4-67-17, 4-68-98

Тамбовское представительство:  
392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к. 1  
Тел./факс: (4752) 72-97-52  
E-mail: granit@tamb.ru www.granit-m.ru  
granit-m@mail.ru



## РХТУ им. Д.И. Менделеева

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ УЧАСТОК (ЦЕХ) БЕЗ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Для доведения содержания тяжелых металлов, хроматов и цианидов в сточных водах до ПДК необходимо решить две задачи:

- 1) Свести к минимуму суммарное количество каждого из этих компонентов в стоках.
- 2) Обеспечить необходимую степень разбавления при взаимном смешении разнородных сточных вод участка (цеха) и последующего соединения их с хозяйственными стоками.

Чем эффективнее удастся снизить занос этих ионов в ванны проточной промывки, тем успешнее решается первая задача. Вторую задачу решают применением локальных систем очистки индивидуальной для каждой точки, т.е. после каждой операции обработки деталей в растворах, содержащих ионы загрязнители.

Установка погружных электрохимических модулей (ПЭМ) в ванны улавливания после всех операций нанесения гальванических и химических покрытий, пассивирования и снятия покрытий обеспечит выполнение обеих задач:

- примерно 10-кратное снижение выноса в каждой точке технологической цепочки;
- дополнительное многократное разбавление за счет объединения разнородных стоков.

Если по какому-то конкретному виду ионов значение ПДК в конечном стоке, тем не менее, превышено, то надо всего лишь установить дополнительную ванну улавливания и ПЭМ на конкретную операцию.

В условиях массового или крупносерийного производства необходимость очистных сооружений не устраняется, однако при наличии ПЭМ в ваннах улавливания многократно снижается нагрузка на очистные сооружения, (то есть их масштаб). Пропорционально уменьшается водопотребление, объем образующихся сточных вод и расход химикатов на их обезвреживание.

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С.С. по адресу 125047, Москва, Миуская площадь, 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Тел. (8 499) 978-56-51, моб. 8-916-616-96-99, факс (8 495) 600-29-64.

Email: gtech@muctr.ru

**«Предприятие «РАДАН» (ООО)**

190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20а, лит.А (а/я 179)

т. +7 (812) 251-4917, т/ф +7 (812) 251-1348

т. +7 (911) 916-0706 +7 (911) 233-7916

E-mail: info@radan.su & radan2000@mail.ru Url: www.radan.su

---

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 23 лет специализируется на выполнении комплекса работ по техническому перевооружению, новому строительству производственных мощностей предприятий от проектирования до ввода в эксплуатацию:

- *Гальвано-химических производств на отечественном или импортном оборудовании*
- *Очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано химических производств, в том числе с полным или частичным возвратом воды на повторное использование*
- *линий подготовки изделий под порошковые покрытия*

**Разработка проектов**

Проекты любой сложности, в том числе с прохождением государственной экспертизы, от сбора и обработки исходных данных и составлением Задания на проектирование или Технологических заданий. Взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

**Экспертные заключения**

Экспертиза технологических решений в разработанных или реализованных проектах, технических предложениях по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Эффективность и гарантии получения конечных результатов реализации принимаемых решений.

**Реализация проектов. Поставка, шеф-монтаж или монтаж комплектов или единичного оборудования:**

- ✓ Автоматизированные, ручные гальванические линии и очистные сооружения в полной комплектации
- ✓ Оборудование для гальванических линий и очистных сооружений (фильтры, деминерализаторы, сепараторы, холодильные установки, выпарные установки, абсорберы, емкостное оборудование, пресс-фильтры, отстойники и т.д.)

**Ввод оборудования в эксплуатацию (пуско-наладочные работы)**

Проведение работ высококвалифицированным персоналом, имеющих большой практический опыт в области современных требований к реализации проектных решений и к эксплуатации гальвано-химического оборудования.

**Разработка эксплуатационной документации**

Разработка Технологических регламентов, Руководств по эксплуатации, Технических паспортов на комплексы оборудования гальванического производства и очистных сооружений, отвечающих требованиям безопасной эксплуатации таких производств.

**Комплексный подход по организации гальвано-химических производств и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и обеспечить экологическую и промышленную безопасность предприятиям любых отраслей промышленности.**



## ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии  
Москва ▪ Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)  
<http://www.sonis-co.ru> ▪ E-mail: [info@sonis-co.ru](mailto:info@sonis-co.ru)

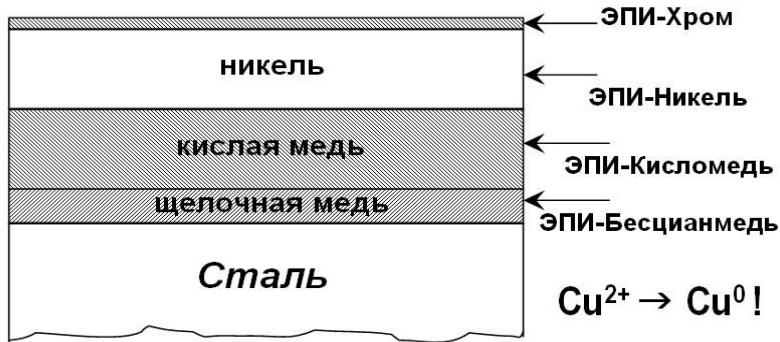
### Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

#### Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

➤ Все необходимые для электроосаждения меди вещества содержатся в трёх фирменных добавках

➤ Медь поступает в высокостабильный электролит за счет растворения анодов и может осаждаться на сталь, алюминиевые сплавы, нержавсталь, ЦАМы и пр., на подвесках и в барабанах

➤ Процесс используют для нанесения: а) тонких (~ 5 мкм) подслоев; б) толстых (~ 50 мкм) покрытий для защиты при местной термообработке; в) медных слоёв под пайку



### Вышел из печати учебник «Теоретическая электрохимия» 2-е издание переработанное и дополненное

Авторы: **Ротинян А. Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М.**

Рекомендован (уполномоченным) Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в качестве **учебника** для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология».

В учебнике изложены проблемы теоретической электрохимии применительно к водным, неводным, расплавленным, твердым и полимерным электролитам. Основное внимание уделено строению растворов электролитов, двойному электрическому слою, электрохимической термодинамике и кинетике электродных реакций, а также традиционным и современным методам электрохимических измерений. Особенностью изложения является связь теоретических проблем с решением задач прикладной электрохимии во всем ее многообразии, в том числе и наноэлектрохимии.

Предназначен для студентов вузов по направлению «Химическая технология» 240100, профиль «Технология электрохимических производств», а также для аспирантов, научных и инженерно-технических работников электрохимической и смежных с ней отраслей промышленности.

494 с., 24 табл., 149 рис., список литературы 93 ссылки.

По вопросу приобретения обращаться по адресу:

ООО «ТИД «Студент»

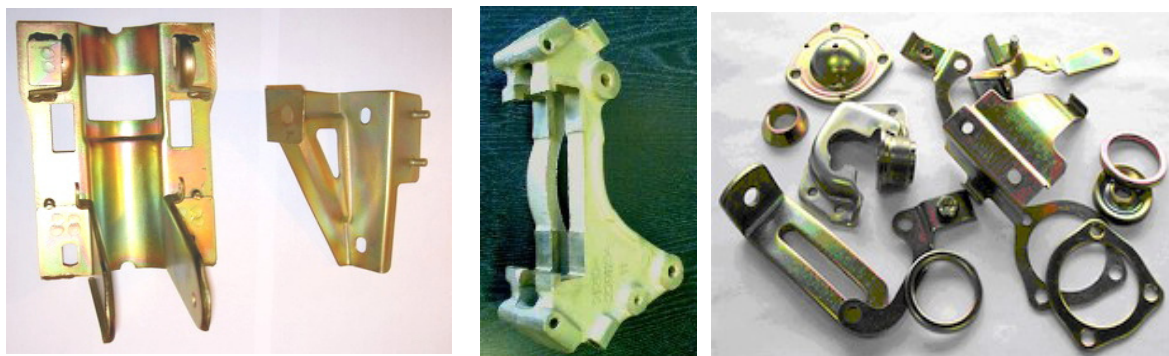
Адрес: 109004 Москва, ул. Земляной Вал, д.64, стр.2, офис 717 (31), Телефон:  
(495) 915-08-96; E-mail [sales.student@mail.ru](mailto:sales.student@mail.ru)

## ООО «АРБАТ»

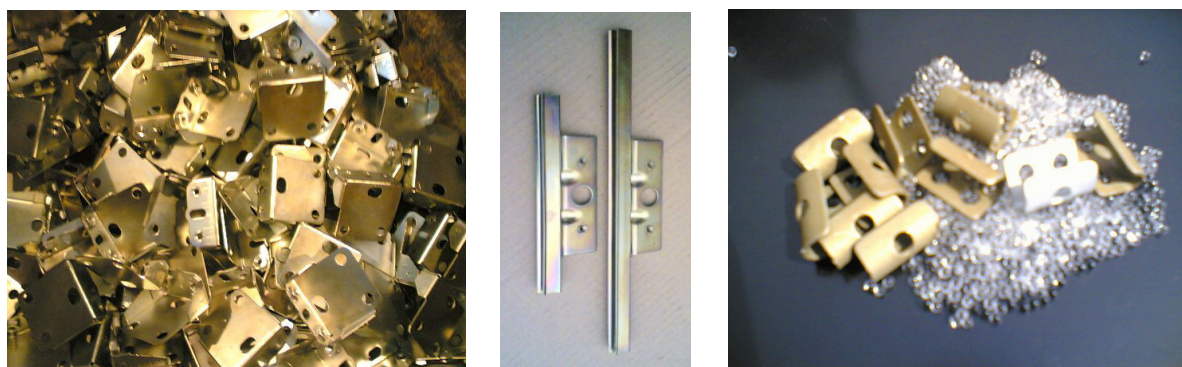
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,  
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

**НТЦ-Р** - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

**Дипо-цинк А и Б** - добавки для слабокислого цинкования;

Добавки **ЦМ-1А** и **ЦМ-2А** для механического цинкования;

**Хромит-1А** и **Хромит-2А** - композиции для бесцветного и радужного пассивирования (хромирования) цинковых покрытий **без Cr(VI)**;

**Смесь БФЦ-А** для хроматирования алюминия;

**Фосфатирующие концентраты**

**Стеарат СФ-А** для пропитки «мылом» фосфатированных заготовок перед холодным выдавливанием.

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

**Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»**

Подробнее на: [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)



Щелочное цинкование

Цинкамин-02(блескообразователь)  
ДС-ЦО(очиститель)  
БНК(усилитель блеска)

Слабокислое цинкование

ЛГ-50(А,И) ЛГ-09(А,Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF(цинк-железо)

Цинкамин-ZN(цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



## Лучшая химия для гальванотехники



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)

Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,АF,ВF,К)

Ирида-СилХром

Силатек-08(top-coat)

Коррозионностойкие пленки полностью свободные от шестивалентного хрома радужного, голубого и черного цветов



606008, г. Дзержинск, Нижегородская обл., а/я175; тел/факс: (8313) 25-23-46,+7-951-902-91-65  
E-mail: igor@chimsn.ru http: www.chimsn.ru

## **КОРИАН – 3**

### **АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

#### **АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:**

- измерения концентрации органических добавок (в том числе и многокомпонентных) в электролитах для нанесения гальванических покрытий;
- измерения концентрации сульфатов в электролитах хромирования (время 5 – 10 мин., ошибка –5%).

**Анализатор** работает на принципе циклической вольтамперометрии. «КОРИАН-3» обладает высокой чувствительностью (0.1 мл/л) и позволяет за 5 –10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

#### **В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:**

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- индикаторных электродов.

#### **НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:**

- поддержание оптимальной концентрации и выбор дозирования органических добавок в производственных электролитах;
- входной контроль различных партий органических добавок, поступающих в гальванический цех;
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;
- определение стабильности и эффективности действия добавок;
- подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах.

#### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:**

1. повысить экономичность процесса за счет снижения расхода дорогостоящих добавок;
2. получать покрытия постоянного качества и свойств;
3. уменьшить брак изделий.

Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам, разработанным в ИФХ РАН. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.

**В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах:** в электролите сернокислого меднения; в слабокислом и щелочном нецианистом электролите цинкования.

**Могут быть разработаны программы анализа органических добавок и для других электролитов.**

125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП,  
тел.:(8499) 978 – 59 – 90, факс:8(495)609-29-64;E-mail:lns42@bk.ru  
E-mail: gtech@muctr.ru

## Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

*НПП "СЭМ.М" – предприятие, специализирующееся в области гальванотехники, образовано в 1994 г. выпускниками и сотрудниками старейшей в России кафедры Технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И.Менделеева*

Мы предлагаем блескообразующие добавки и специальные композиции собственных разработок для гальванических процессов:

- предварительное химическое обезжиривание
- электрохимическое обезжиривание
- травление сталей
- цинкование щелочное
- цинкование слабокислое
- пассивация цинковых покрытий - радужная, бесцветная, с голубым оттенком
- пассивация цинковых покрытий на основе соединений хрома (III)
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфаматных электролитов
- хромирование
- оловянирование и нанесение сплавов олова
- меднение из кислых и щелочно-тарtratных электролитов
- меднение печатных плат
- патинирование меди и ее сплавов
- травление и химическое оксидирование алюминия
- холодное чернение сталей
- фосфатирование



**ЦКН**

зарегистрированный товарный знак  
ООО Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"  
(Регистрационное свидетельство № 178933)

Мы осуществляем разработку, внедрение и сервисное сопровождение электрохимических технологий, отвечающих современным техническим и экологическим требованиям.

**НПП "СЭМ.М" – это стабильное качество,  
разумная ценовая политика,  
квалифицированные консультации.**

Тел/факс +7-495-978-94-42 +7-901-517-94-42  
E-mail: [npp-semm@yandex.ru](mailto:npp-semm@yandex.ru) <http://bestgalvanik.ru>



## Календарь выставок, конференций и семинаров 2015 года Exhibitions, Conferences, Seminars

**1. 12-я** Международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности» 17-19 февраля 2015 года, Москва, КРОКУС ЭКСПО.

По вопросам участия в Выставке обращаться в ООО «Примэкспо», тел. (812) 380-60-17; 380-60-01. E-mail: coating@ptimexpo.ru; www.exprocoating.ru .

По вопросам выступления на конференции и публикации тезисов докладов по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП. Тел. (499)978-59-90; факс: (495)609-29-64. E-mail: gtech@muctr.ru

По вопросам посещения конференции, проживания и оплаты Оргвзноса и тезисов: МОО МХО им.Д.И.Менделеева, Богачев Николай Николаевич, e-mail: mxo@asvt.ru; www.mmho.ru Тел.: (495) 625-86-00; 742-04-22; (495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна

### КНИГИ Books

**Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование.** Изд. 2-е, переработанное и дополненное. Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2005. - 248 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

**Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство.**

Под ред. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. - М.: «Глобус», 2002. - 352 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

**Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве**

Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2002. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

**Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование** (справочное пособие). М.: «Глобус», 2008. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 130 руб.

**Окулов В.В. ЦИНКОВАНИЕ. Техника и технология**

Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 170 рублей.

**Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование.**

Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 240 рублей.

## Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

**Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.**

### **Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов.**

Общие закономерности и особенности процессов электрохимического и химического нанесения металлических и конверсионных покрытий. Зависимость свойств и качества покрытий от состава электролитов, условий электролиза, рассеивающей и кроющей способности электролитов.

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

Процессы электрохимического нанесения цинка, кадмия, никеля, хрома, меди, олова, драгметаллов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

Принципы управления и контроля процессами нанесения покрытий. Основные причины выхода из строя растворов и электролитов. Совершенствование и модификация процессов в условиях действующего производства.

Экология гальванического производства. Организация водопотребления. Системы локальной очистки сточных вод и воздуха. Регенерация технологических растворов.

### **Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.**

*Для повышения качества обучения, результативности и эффективности курсов желательно, чтобы слушатели хорошо знали свои техпроцессы и подготовили вопросы по проблемам производства.*

### **Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.**

Объекты химико-аналитического контроля. Аналитическое обеспечение современного гальванического производства и новых технологий.

Химический анализ технологических растворов, методы определения основных и неосновных компонентов, примесей и микропримесей: титриметрия, фотометрия, гравиметрия, тест-методы. Корректировка составов электролитов на основе аналитических данных, устранение типичных неполадок в работе электролитов.

Специфика химико-аналитического контроля сточных вод и воды, поступающей в цех; особенности анализа микро-количества веществ.

Современные инструментальные методы анализа: атомная абсорбция и эмиссия, инверсионная вольтамперометрия, ионная хроматография. Анализ приоритетных органических загрязняющих веществ.

Выбор метода анализа для решения конкретных задач. Качество результатов химического анализа, аттестация методик. Аккредитация и сертификация аналитических лабораторий. Основные положения ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)2002.

**Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации**

Сроки проведения и условия участия во 1-м полугодии 2015 года

**Курсы повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальвано - химической обработки поверхности металлов**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 36 (КГ - 36)	09 февраля – 20 февраля*	22600 – 00
Группа № 37 (КГ - 37)	06 апреля – 10 апреля	15400 – 00
Группа № 38 (КГ - 38)	18 мая – 29 мая**	22600 – 00

\*Посещение 12-ой международной специализированной выставки и конференции «Покрyтия и обработка поверхности»

\*\*Посещение 13-ой Международной специализированной выставки «Антикор и гальваносервис»

**Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 15 (АКГ - 15)	13 апреля – 17 апреля***	15300 - 00

\*\*\* Посещение 13-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2015»

В стоимость обучения входят информационные материалы и научно-техническая литература. **Стоимость обучения НДС не облагается.** Оплата перечислением.

**Регистрация слушателей** в день начала курсов с 11-00 до 13-00 часов на кафедре технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, 1-ая Миусская ул., д. 3, РХТУ им. Д.И. Менделеева. **Проезд:** м. «Новослободская», м. "Менделеевская".

**Участникам курсов бронируются места:**

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 609 корпуса «Вега» (6 этаж). Стоимость одного места проживания составит 2500 – 5000 руб в сутки.

- в студ. общежитии РХТУ. Проезд: м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания - 1500 – 2000 руб./сутки)

**Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:**

**ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 ОАО Банк ВТБ, г. Москва**

**Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001**

В графе «назначение платежа» следует указать соответствующий **шифр**.

Прибывшие на курсы должны предоставить копию платежного поручения с отметкой банка об оплате.

Об участии в курсах следует заявить по телефону не позднее, чем за 3 дня до начала занятий, указав потребность в гостинице и дату приезда.

**Телефон для подачи заявок и справок:**

**тел/факс: (495) 625-86-00, 742-04-22 – МХО им. Д.И. Менделеева.**

**e-mail: mxo@asvt.ru http: www.mmho.ru**

**тел/факс: (499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева.**

**e-mail: gtech@muctr.ru http: www.muctr.ru**

## Правила подготовки рукописей статей, направляемых в журнал "Гальванотехника и обработка поверхности"

### **Научные статьи должны быть оригинальны и не опубликованы в других журналах.**

Статью необходимо представлять в электронном виде на диске (3,5" или CD) с распечаткой в одном экземпляре шрифтом Times New Roman (12-14 кегль), интервал между строками 1.5 - 2.0, или переслать по электронной почте: st.ceram@rctu.ru (просим отправлять файлы размером не более 1 МБ).

Текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате \*.doc или \*.rtf (Microsoft Word v. 6.0, 2000, XP, 2003) или \*.docx (Microsoft Word 2007).

Статья не должна быть перегружена рисунками, формулами и литературными ссылками.

Ключевые слова (на русском и английском языке) приводятся в начале статьи.

**Математические и химические формулы** - предельно четкие, чтобы легко можно было отличить прописные буквы от строчных, русские от латинских и греческих, показатели степени от сомножителей. Все буквенные обозначения, приведенные в тексте статьи и в формулах, должны быть расшифрованы.

Формулы размещают отдельной строкой с расстояниями между ними и текстом не менее 10 мм.

*Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.*

Единицы физических величин указывают в соответствии с международной системой (СИ).

**Графический материал** (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т.п.), представленный в электронном виде, выполняют в графических редакторах: Adobe Illustrator и сохраняют в форматах \*.eps (Adobe Illustrator CS2), \*.ai (Adobe Illustrator CS2).

Фотографии, коллажи и другие материалы сохраняют в формате \*.tif, \*.psd, \*.jpg (качество "8 - максимальное") или \*.eps (Adobe Photoshop от v. 6.0 до CS2) с разрешением не менее 300 dpi.

**Список литературы** (ГОСТ Р 7.0.5-2008) приводится в конце статьи в порядке последовательности ссылок в тексте.

В списке литературы при ссылке на статью, опубликованную в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности», необходимо после ссылки на статью на русском языке привести под тем же номером ссылку на английском. Например:

1. Солинов В.Ф., Каплина Т.В., Гороховский А.В. Влияние параметров формования на термомеханические свойства листового силикатного стекла // Стекло и керамика. 1992. № 5. С.7-8.

Solinov V. F., Kapkina T. V., Gorokhovskii A. V. Relationship between thermomechanical properties and shaping parameters for sheet silicate glass // Glass and Ceram. 1992. V. 49. N 5-6. P. 215-217.

**Реферат** (на русском и английском языках) - краткое изложение основного содержания статьи (со ссылками на рисунки и таблицы) - прилагается на отдельной странице.

**Каждая статья должна содержать сведения обо всех авторах:** фамилию, имя и отчество (полностью), место работы (полное и сокращенное название учреждения), должность, ученую степень, адрес с почтовым индексом (служебный и/или домашний), номера телефонов (служебный и домашний).

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

*Статья должна быть подписана всеми авторами.*

Факт получения статьи редакцией означает передачу ей всех прав на опубликование статьи на русском и английском языках, включая их электронные версии.

**На авторах статьи лежит ответственность за достоверность приведенных данных, точность формулировок, имен и пр., а также за неразглашение сведений, запрещенных законом к открытой публикации.**

К статье может быть приложена рецензия либо выписка из решения научно-технического совета или заседания секции.

**Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.**

Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

## Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2014/2; каталог стран СНГ 2014/2;  
Каталог Украины 2014/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2014/2.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

**В редакции также можно приобрести:**

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
<b>Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.</b>	170
<b>Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.</b>	130
<b>Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.</b>	100
<b>Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.</b>	100
<b>Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.</b>	100
<b>Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.</b>	240

*Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.*

ООО «Гальванотех» находится с 01.01.08 на УСНО, уведомление № 16-22/191 от 18.12.2007 г.

Адрес редакции: 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кафедра ТЭП. И.о. гл. редактора **Кругликов С.С.**

**Тел:** (499) 978-59-90; **Факс:** (4 95) 609-29-64; **E-mail:** [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru)

Интернет-сайт журнала: [www.galvanotekhnika.info](http://www.galvanotekhnika.info)

За вышеуказанные журналы и книги деньги перечислять на р/с журнала. Ниже приведен образец заполнения платежного поручения:

Банк плательщика

Московский банк Сбербанка России ОАО, г.Москва <b>Банк получателя</b>	БИК Сч.№	044525225 30101810400000000225
ИНН 7707284783 КПП 770701001 ООО «Гальванотех» <b>Получатель</b>	Р/с	40702810838320101984
<b>Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)</b>		

*Интернет-сайт Российского общества гальванотехников: [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)*

## Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

- ООО "АРБАТ" (стр. 59)**  
445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар  
22-110, тел./факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-  
03-52, E-mail: arbat00@mail.ru
- ЗАО "БМТ" (стр. 53)**  
600036 г. Владимир, а/я 60; E-mail: vladimir  
@vladbnt.ru, www.vladbmt.ru; тел: (4922) 38-61-11,  
24-74-31; факс: (4922)38-12-44
- Гальванические технологии (стр. 53)**  
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е;  
тел. (831)275-82-60, 275-82-62, 415-75-16; info@  
galvanotech.ru
- ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 16)**  
195248, Санкт-Петербург, Уманский пер.,  
д. 71; E-mail: manager@galvanochrom.ru; www.  
galvanochrom.ru; тел/факс: +7(812)336-93-82,  
+7(812)226-03-63
- ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 56)**  
393462 г.Уварово, Тамбовской обл.,  
ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98;  
г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52
- РОPOV Consulting (стр. 12)**  
Официальный дилер компании SERFILCO  
International LTD., Англия; тел/факс 8(499)259-24-  
55; popov@popovconsulting.com;  
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com
- НАВИКОМ (ПУЛЬСАР) (стр. 9)**  
150007, г. Ярославль, ул. Университетская  
д.21;тел (4852)741-121, 741-567;E-mail: commerce@  
navicom.yar.ru;www.navicom.yar.ru
- "Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 57)**  
190103 Санкт-Петербург, ул. 8-я Красно-  
армейская, 20 (а/я 179);E-mail: radan2000@mail.ru;  
www.radan@fromru.com;тел/факс: +7(812)251-13-  
48, тел +7(812)251-49-17
- Компания "СОНИС" (стр. 8, 58)**  
109240, Москва, ул. Яузская, 8, стр.2  
тел:(495)545-76-24, 517-46-51; факс:  
8(499)272-24-08; E-mail:bmb@sonis-co.ru; www.  
sonis-co.ru
- НПП СЭМ.М (стр. 62)**  
119049, Москва, ул. Крымский вал, д. 8; тел/  
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@  
yandex.ru
- ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА  
им. С.И. Лившица (стр. 14)**  
392030, Тамбов, Моршанское шоссе,  
21.; Тел./факс:8(4752)53-25-03 (приемная); Тел.:  
8(4752)53-70-03, 53-18-89; Факс:8 (4752)45-04-15;  
E-mail: market@tagat.ru; office@tagat.ru ; http://  
tagat.pф; http://www.tagat.ru
- "УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр. 10, 11)**  
Klarenbergstrasse 53-79. D-73525;  
Schwaebisch Gmuend.Germany; e-mail:karin.barth@  
umicore.com; www.umicore-galvano.com
- ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 60)**  
606008, г. Дзержинск Нижегородс-  
кой обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46,  
+7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru
- НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 15)**  
119071, Москва, Ленинский пр., д.31, стр.5,  
ИФХ и Э РАН,тел: (495) 955-40-33; тел/факс (495)  
955-45-54;e-mail:info@ecomet.ru; www.ecomet.ru
- КОРИАН – 3 (стр. 61)**  
125047, Москва, Миусская пл.,д.9, РХТУ  
им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП, тел.: (8499)  
978 – 59 – 90, факс: 8(495)609-29-64; E-mail: lns42@  
bk.ru; gtech@muctr.ru
- АО "ХИМСНАБ" (стр. 13)**  
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.  
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chempr.ru, www.  
chempr.ru
- ТД "Элма" (стр. 16)**  
Тел.: +7(812)490-75-03, +7(812)921-48-02;  
e-mail: info@td-elma.ru; www. info@td-elma.ru
- РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр. 56)**  
Москва, Миусская пл., д.9; тел/факс (499)  
978-56-51, моб. 8-916-616-96-99; E-mail:gtech@  
muctr.ru

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" размещена на сайте  
[www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

Заказ № 14225. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии "Тисо Принт"  
г. Москва, ул. Складочная, д.3, стр.6  
Тел/факс: (495)504-13-56, Сайт: [www.tiso.ru](http://www.tiso.ru)



# еХРО Coating MOSCOW

17-19  
ФЕВРАЛЯ 2015  
МОСКВА

ТЕПЕРЬ  
В КРОКУС ЭКСПО!

ПАВИЛЬОН 1, ЗАЛ 1

**12-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий на металлы • сплавы • пластические массы • дерево • керамические материалы • бетон**



В рамках выставки:

Международная научно-практическая конференция  
**«Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»**



Одновременно пройдет 14-я Международная выставка «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности» — NDT Russia

**Получите электронный билет: [www.exprocoating.ru](http://www.exprocoating.ru)**

Организаторы:



тел.: +7 (812) 380 6002/00,  
e-mail: [coating@primexpo.ru](mailto:coating@primexpo.ru)

При участии:



РХТУ им. Д. И. Менделеева  
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Московское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Российское общество гальванотехников

0+