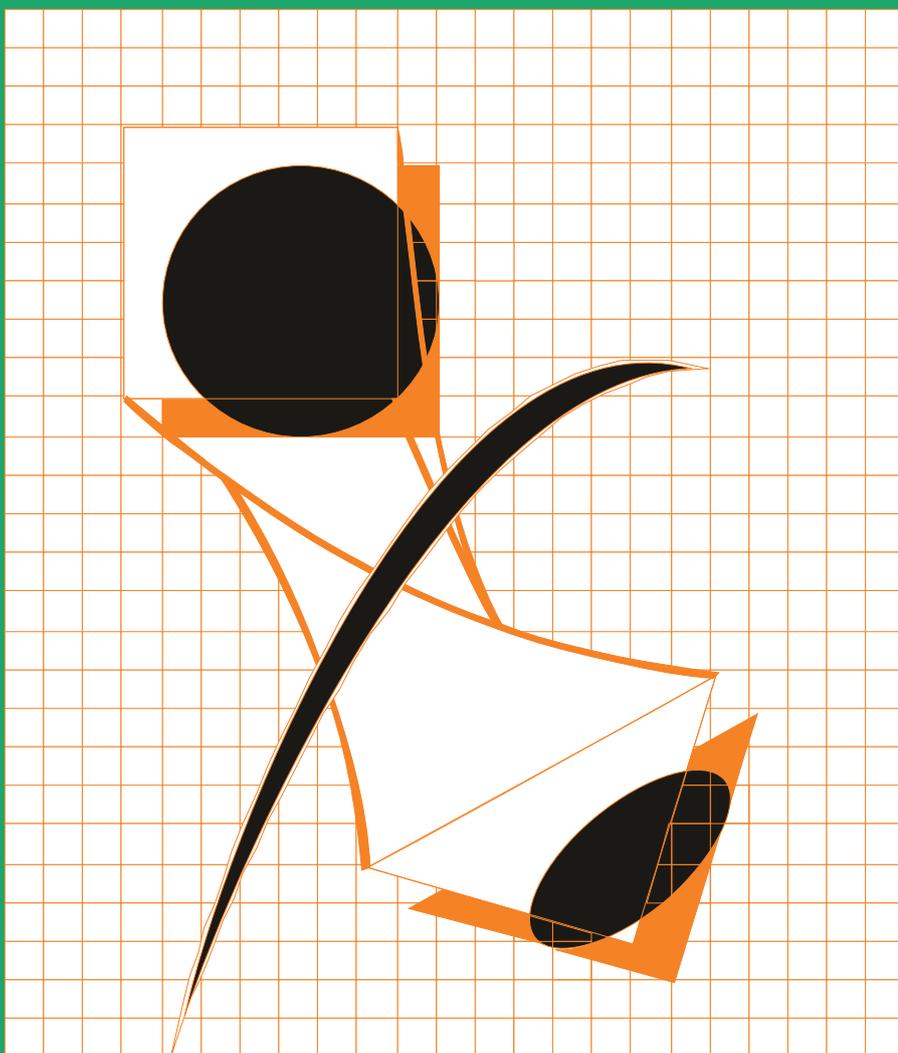


# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

# И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



**Наука**

**Экология**

**Технология**

**Оборудование**

**Печатные платы**

**Образование**

**Science**

**Environments**

**Processes**

**Equipment**

**PC boards**

**Training**

## **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](mailto:info@radan.su) & [radan2000@mail.ru](mailto:radan2000@mail.ru) Url: [www.radan.su](http://www.radan.su)

---

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 26 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.**

## Редакционная коллегия

**Гл. редактор 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. Ваграмян Т. А., Москва, Россия;  
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;  
д.х.н. Винокуров Е.Г., Москва, Россия;  
к.х.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.т.н. Колесников В.А., Москва, Россия;  
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;  
к.т.н. Мамаев В.И., Киров, Россия;  
д.х.н. Парфенюк В. И. Иваново, 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**

## Основатель журнала

Кудрявцев Владимир Николаевич,  
д.х.н., профессор  
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. 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;  
Mamaev V.I., Kirov, Russia;  
Parfenuk V.I., Ivanovo, Russia;  
Schischkina S.V., Kirov, Russia;  
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;  
Smirnov K.N., Moscow, Russia;  
Vagramyan T.A., Moscow, Russia;  
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;  
Vinokurov E.G., Moscow, Russia  
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miususkaya 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.

№ 3

2018 год

том XXVI

## Содержание

<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	<b>Физико-механические и химические свойства гальванического покрытия сплавом индий-свинец</b> <i>Перельгин Ю.П., Кирилина Ю.Н.</i> <b>Термоотверждаемое цинк-ламельное покрытие на основе эпоксидной смолы</b> <i>Галкин Р.В., Чумаков В.И., Наумов В.И.</i>	<b>4</b> <b>10</b>
<i>Обмен опытом</i>	<b>Эксплуатация раствора химического никелирования ЦКН-111 при высоких плотностях загрузки</b> <i>Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Одинокова И.В., Скопинцев В.Д.</i>	<b>18</b>
<i>Печатные платы</i>	<b>Определение термодинамических характеристик процессов травления печатных плат в водных растворах хлорной меди</b> <i>Маркин Д.К., Бычков С.П., Боброва Ю.С.</i>	<b>23</b>
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	<b>Модифицированный процесс электрохимической регенерации хроматных растворов пассивирования кадмия</b> <i>Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Филатова Е.А., Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Волков М.А.</i> <b>Методы удаления ионов Fe(II) из воды: теория и практика</b> <i>Харламова Т.А., Алафердов А.Ф., Маслова О.В., Петренко Д.Б.</i>	<b>41</b> <b>46</b>
<i>Информация</i>	<b>Курсы повышения квалификации</b> <b>Выставки, конференции, семинары</b>	<b>60-61</b> <b>59</b>

**ELECTROPLATING & SURFACE  
TREATMENT***Published since 1992***№ 3****2018****v. XXVI****Contents**

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Physico-mechanical and chemical properties of electroplated alloy indium-lead</b> <i>Perelygin, Yu. P., Kirilina, Yu. N.</i>	<b>4</b>
	<b>Thermo-hardened Zinc-lamel Coating on the Basis of Epoxy-resin</b> <i>Galkin R. V., Chymakov V. I., Naumov V. I.</i>	<b>10</b>
	<b>Operation of Electroless Nickel Plating Solution TsKN 111 at High Specific Loading Area</b> <i>Smirnov K. N., Arkhipov E. A., Zhiruhin D. A., Odinkova I. V., Scopintsev V. D.</i>	<b>18</b>
	<b>Determination of Thermodynamic Characteristics for the Etching Processes of PCBs in Aqueous Solutions of Cupric Chloride</b> <i>Markin D. K., Bychkov S. P., Bobrova Ju. S.</i>	<b>23</b>
<i>Environment and Resources Saving</i>	<b>Modified Process for the Electrochemical Regeneration of Cadmium Passivating Solutions</b> <i>Kruglikov S. S., Nekrasova N. E., Filatova E. A., Kuznetsov V. V., Telejkina A. V., Volkov M. A.</i>	<b>41</b>
	<b>Surway. Removal of Fe (II) ions from water: theory and practice</b> <i>Kharlamova T. A., Alaferdov A. F., Maslova O. V., Petrenko D. B.</i>	<b>46</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)**

УДК 621.357.7

## **Физико-механические и химические свойства гальванического покрытия сплавом индий-свинец**

**Перельгин Ю.П., Кирилина Ю.Н.**

Пензенский государственный университет, 440026, г. Пенза, ул. Красная, 40

**Ключевые слова:** сплав индий-свинец, переходное электрическое сопротивление, паяемость и антифрикционные свойства.

Изучены физико-механические и химические (износостойкость, антифрикционные свойства, переходное электрическое сопротивление, паяемость и коррозионная стойкость) свойства гальванического сплава свинец-индий, что позволяет определить область его применения. Показано, что износостойкость, антифрикционные свойства, переходное электрическое сопротивление, паяемость и коррозионная стойкость сплава свинец-индий зависят от состава сплава.

Гальваническое покрытие сплавом свинец-индий может быть рекомендовано в качестве антифрикционного материала и легкоплавкого припоя для полупроводниковых приборов.

## **Physico-mechanical and chemical properties of electroplated alloy indium-lead**

**Perelygin Yu. P., Kirilina Yu. N.**

Penza State University, 440026, Penza, Krasnaya Street, 40

**Key words:** indium-lead alloy, contact electrical resistance, solderability and anti-friction properties.

Physical, mechanical and chemical (wear resistance, antifriction properties, transient electrical resistance, solderability and corrosion resistance) electroplated lead-indium alloy were studied (Figs.1, 2) in order to determine the scope of its application.

Wear resistance (Fig. 3), anti-friction properties (Table 1), contact electrical resistance (Figs.4-6), solderability (Table 2) and corrosion resistance of lead-indium alloy depend on the alloy composition. Lead-indium alloy coatings can be recommended as antifriction material and low-melting solder for semiconductor devices.

**Введение**

Сплавы, полученные электрохимическим осаждением из водных растворов [1], находят все более широкое применение в промышленности, что обусловлено их физико-химическими, механическими и прочими эксплуатационными свойствами. Достаточно интересным в данном плане является сплав индий-свинец.

Диаграмма состояния (рис. 1) металлургического сплава индий-свинец [2] представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, которые в твердом состоянии образуют разрыв растворимости, что обусловлено различием в строении кристаллических решеток индия (гранцентрированная тетрагональная) и свинца (гранцентрированная кубическая). Образование данного сплава процесс эндотермический, а при температурах 159 и 178 °С протекают перитектические реакции образования твердого раствора (In) и промежуточной фазы  $\alpha$ :

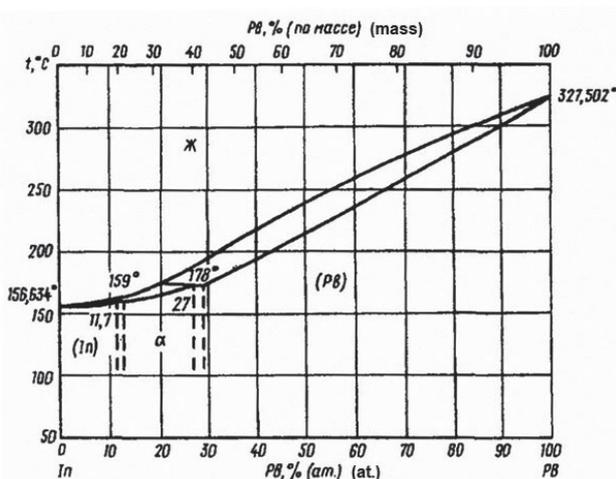
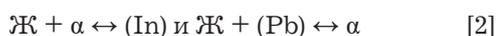


Рис. 1. Диаграмма состояния сплава индий – свинец [2]  
Fig.1. Diagram In-Pb alloy [2]



Введение индия в свинец или свинца в индий приводит к увеличению временного сопротивления на растяжение и твердости металлургического сплава по сравнению с аналогичными показателями для чистых компонентов. Максимальная твердость наблюдается у сплава с 50 – 65 (вес)% содержанием индия. Микротвердость сплава изменяется аналогично [2].

Удельное электрическое сопротивление сплавов выше аналогичного показателя для чистых

компонентов и при содержании индия 60 (атом)% наблюдается максимум (~30 мкОм×см).

Сплавы индий-свинец обладают более высокой коррозионной стойкостью в смазочных маслах [2]. Сплавы свинец-индий с содержанием 10; 25 и 50% индия обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью в растворах органических кислот, хлорида и гидроксида натрия [2-5].

Коррозионная стойкость сплава индий – свинец с содержанием индия 60 (атом)% в 5% растворе соляной кислоте более чем в 2 раза превосходит данный показатель для чистого свинца и равен коррозионной стойкости чистого индия [2]. В 1% и 2 н. растворах серной кислоты коррозионная стойкость сплава меньше коррозионной стойкости чистого свинца [2]. Скорость коррозии сплава при 50 °С в лимонной кислоте меньше скорости коррозии свинца или индия [2].

Сплавы свинец-индий с содержанием индия 5; 20; 25 и 50% используются в качестве антифрикционных материалов [6] и легкоплавких припоев для полупроводниковых приборов с температурой плавления 200-313 °С [7, 8].

Вышеперечисленные свойства сплава послужили причиной разработки способа его электрохимического осаждения из водных растворов. Первоначально сплав свинец-индий получали гальванотермическим способом [9], при котором отдельно электрохимическим способом наносили покрытия свинцом, а затем индием с последующей термообработкой осадка. В результате взаимной диффузии индия и свинца образуется сплав, состав которого по толщине покрытия непостоянен, что отрицательно влияет на антифрикционные свойства покрытия. Устранить данный недостаток позволит гальванический способ получения сплава непосредственно из электролита, однако, сведения о свойствах покрытия сплавом индий-свинец недостаточно изучены [10], что и послужило основанием выполнения настоящей работы.

**Методики экспериментов**

Для электроосаждения сплава с содержанием индия до 80% использовали разработанный нами электролит следующего состава (г/л): ацетат свинца (в пересчете на свинец) – 5 - 10, нитрат индия (в пересчете на индий) – 5 - 10, ацетат натрия – 100; уксусная кислота – 100, ПАВ (моющее средство «Капля VOX супер активный кислород» (ТУ 2383-063-14551353-05) – 0,2 мл/л. Осаждение сплава проводили при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> без перемешивания электролита и 1,0 А/дм<sup>2</sup> с пе-

ремешиванием, температуре 20–30 °С, при pH 4–5 с применением нерастворимых графитовых анодов [11].

В работе использовали следующие методы определения физико-механических и химических свойств покрытий, а именно паяемости [12], износостойкости и антифрикционных свойств [13], переходного электрического сопротивления до и после климатических испытаний [14].

Коррозионные свойства покрытий оценивали по внешнему виду и переходному сопротивлению после выдержки образцов в камере влажности в течение двух часов при температуре 50 °С и относительной влажности 80% по методике, изложенной в ГОСТ Р 51369-99.

Топографические исследования проводили на оптическом микроскопе с увеличением до 1000 раз.

Содержание индия в сплаве определяли методом комплексо-метрического титрования с предварительным отделением свинца в виде сульфата свинца [15].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Покрытия сплавом, при толщине 2 мкм и более, не отслаиваются от основы из меди и мед-

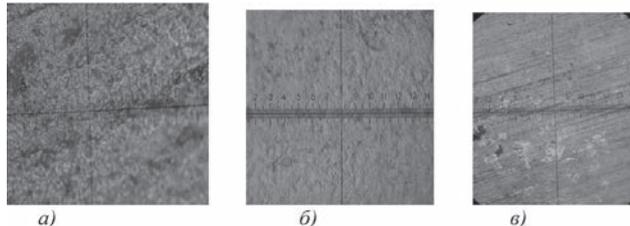


Рис. 2. Микрофотография с увеличением в 1000 раз покрытий сплавом индий – свинец с содержанием индия 37% (а), 51% (б) и 76 % (в)

Fig.2. Microphotos :  
а. – 37% In; б. – 51% In; в. – 76% In. x1000

ных сплавов вплоть до излома последней, что, согласно ГОСТ 9. 302-88 свидетельствует о прочном сцеплении покрытия с материалом основы.

Из рис. 2, на котором приведены микрофотографии поверхности покрытий сплавами с содержанием индия 37, 51 и 76%, видно, что покрытия имеют ярко выраженную мелкокристаллическую зернистую структуру.

Износостойкость покрытия индием и сплавами с содержанием индия 37, 51 и 76% при толщине 10 мкм соответственно составляют 160, 7040, 1970 и 1120 переключений при нагрузке на контакт 0,98 Н, т.е. максимальная износостойкость,

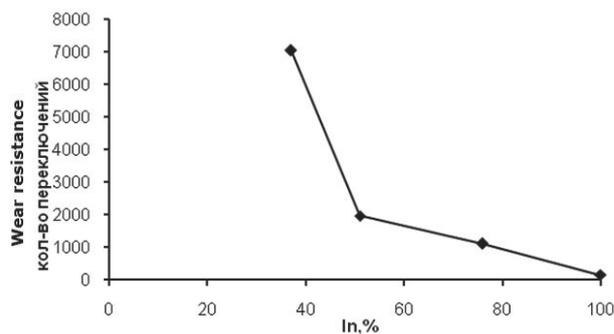


Рис. 3. Износостойкость покрытия сплавом индий-свинец в зависимости от содержания индия в сплаве

Fig.3. Wear resistance of In-Pb coatings at different In content

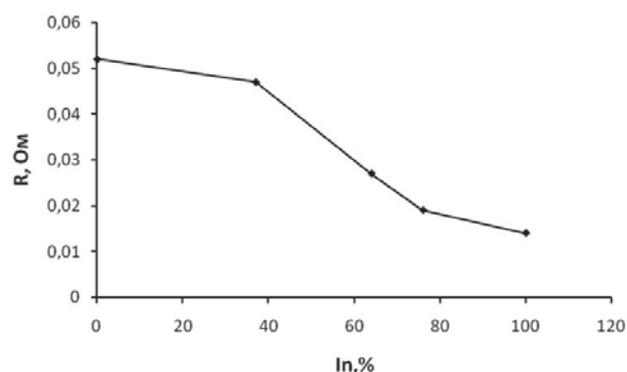


Рис. 4. Зависимость переходного электросопротивление (R) сплава индий-свинец от содержания индия в покрытии

Fig.4. Effect of In content in the alloy on the contact resistance

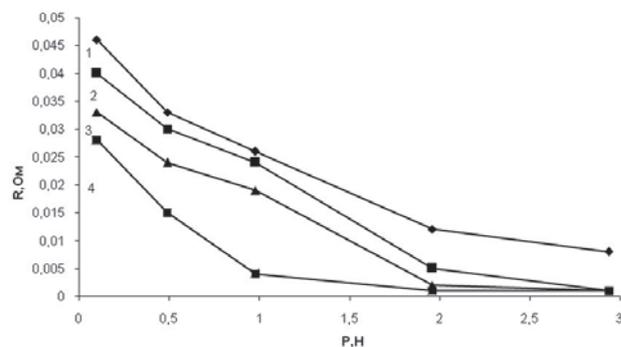


Рис. 5. Зависимость переходного электросопротивления покрытия сплавом индий-свинец (76% индия) от нагрузки при диаметрах контакта:

1.-1мм. 2.-1,5мм, 3.-2 мм, 4.-3 мм

Fig.5. Effect of load (P) on the contact resistance of the In-Pb alloy (76% In) at contact diameters:

1. – 1 mm; 2. – 1,5 mm; 3. – 2 mm; 4. – 3 mm

наблюдается у покрытия сплавом с содержанием индия 37% (рис. 3).

Переходное электросопротивление (R) сплава индий-свинец с уменьшением содержания индия в покрытии возрастает (рис. 4). По-видимому, это обусловлено большей склонностью поверхности сплава к окислению и большему значению

удельного сопротивления свинца по сравнению с индием, а также связано с увеличением удельного сопротивления сплава с повышением содержания свинца в сплаве [2].

При содержании индия в сплаве 76% увеличение нагрузки на контакт и диаметра контакта приводит к уменьшению переходного сопротивления сплава (рис. 5), что, связано с продавливанием поверхностного оксидного слоя и с увеличением истинной площади соприкасающихся поверхностей. Аналогичная картина наблюдается и у других покрытий сплавами свинец-индий с другим содержанием индия.

Для сплава свинец-индий (76% In) в диапазоне нагрузок от 0, 1 до 2,94 Н на контакт диаметром 1 мм между  $\lg R$  и  $\lg P$  наблюдается линейная зависимость вида (коэффициент корреляции 0,93) (рис. 6):

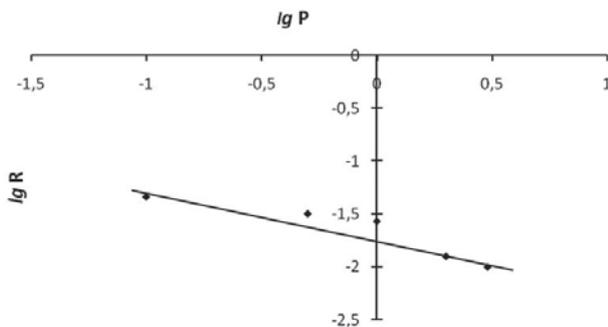


Рис. 6. Зависимость  $\lg R$  от  $\lg P$  покрытия сплавом свинец-индий (76%)  
Fig.6. Effect of  $\lg P$  on the  $\lg R$  for In-Pb (76%) alloy

$$\lg R = -1,71 - 0,445 \lg P \quad (4)$$

Угол наклона прямой  $\sigma(\lg R)/\sigma(\lg P)$  равный 0,445, близок к 0,5, что достаточно хорошо согласуется с теоретическими данными для точечных контактов [16].

После выдержки образцов с покрытием в климатической камере переходное электросопротивление свинца, индия и сплава, содержащего 76% индия, при малых нагрузках на контакт (до 1 Н) повышается (на 10-20%), а при более высоких нагрузках практически не изменяется. Увеличение переходного электрического сопротивления очевидно связано с образованием на поверхности оксидов металлов.

В таблице 1 приведены антифрикционные свойства ( $F$  - сила трения,  $f$  - коэффициент трения и  $t$  - время прирабатывания) покрытий индием и сплавами свинец-индий с различным содержанием индия в зависимости от нагрузки на контакт.

Как видно из таблицы, наиболее низкое значение силы и коэффициента трения имеет сплав с содержанием индия 76 %, а самое низкое значение времени прирабатывания наблюдается у покрытия, содержащего 37% индия.

Чистый свинец в качестве припоя малопригоден, т.к. со многими металлами (Fe, Cu, Co, Ni, Al, Zn) он не дает паяных соединений достаточной прочности [7, 8]. Индий, как припой для пайки, употребляется сравнительно редко. Однако, припой на основе свинца или индия достаточно широко употребляются в промышленности при пайке вакуумных соединений, стеклянных и кварцевых изделий, узлов криогенной техники и в радиопромышленности при пайке полупроводниковых материалов с малым переходным сопротивлением шва. Благодаря высокой пластичности и хорошей смачивающей способности индиевые припои позволяют производить пайку материалов с различным коэффициентом линейного расширения [7, 8].

Данные о способности покрытий сплавом свинец-индий к пайке в зависимости от содержания индия приведены в таблице 2, из которой следует, что наилучшей способностью к пайке обладают покрытия с содержанием индия 76%.

Таблица 1. Антифрикционные свойства покрытий индия и сплав свинец-индий  
Table 1. Antifriction properties of indium and lead-indium coatings

Содержание индия в покрытии, % Indium content in the coating, %	Нагрузка на контакт, Н Contact lead, Н					
	0,098			0,98		
	F, Н	f	t, с	F, Н	f	t, с
100	0,0098	0,1	298	0,1372	0,14	57
76	0,0098	0,1	340	0,1274	0,13	50
51	0,0196	0,2	278	0,1378	0,147	38
37	0,0101	0,12	255	0,294	0,147	35

Таблица 2. Способность к пайке покрытий индием, свинцом и сплавами свинец-индий  
Table 2. Solderability of In, Pb and Pb-In coatings

Содержание индия в покрытии, % In content in the coating, %	100	76	51	37	0
Коэффициент растекания припоя, % Spreading coefficient of solder, %	80	97	76	62	61
Паяемость Solderability	Хорошее Good	Очень хорошее Very good	Удовлетворительное Satisfactory	Недостаточно удовлетворительное Not satisfactory	

Сравнительную оценку коррозионной стойкости и защитной способности покрытий чистым свинцом и индием, а также сплавом индий-свинец проводили визуально по внешнему виду покрытия до и после испытания. Климатические испытания оказали воздействие на внешний вид покрытия, до климатических испытаний покрытие сплавом свинец-индий светлое, после испытаний в камере влаги покрытие потемнело, что вызвано образованием оксидной пленки. Качество покрытий индием и сплавом (вне зависимости от содержания индия в покрытии) до и после климатических испытаний визуально практически не изменилось, тогда как покрытие свинцом потемнело.

### Заключение

На основании выполненных исследований установлено, что покрытие сплавом индий-свинец обладает:

- достаточно высокой коррозионной стойкостью, т.к. переходное сопротивление покрытия после испытаний в камере влаги изменяются незначительно;
- сплавы свинец-индий с содержанием индия более 51% обладают достаточно высокой способностью к пайке (коэффициент растекания припоя равен 76 - 97 %);
- малым значением переходного электрического сопротивления;
- низким значением силы и коэффициента трения.

Такие свойства позволяют рекомендовать данное покрытие в качестве антифрикционного материала и легкоплавкого припоя для полупроводниковых приборов.

*Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (номер проекта 10.6563.2017/8.9).*

### Литература

1. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов. // Итоги науки. Электрохимия.- М. ВИНТИ. 1980. Т.16. - 331 с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. - М.: Наука. 1976. Т. 3. - 407 с.
3. Коврига Ю.П., Ярцев М.Г., Бардин В.А. Коррозия некоторых сплавов свинца с индием в растворах серной и уксусной кислот. // Журнал прикладной химии. 1980. Т. 53. №6. - С. 1395-1397.
4. Коврига Ю.П., Ярцев М.Г., Бардин В.А. Коррозия индий-свинцовых сплавов в растворах HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH и NaCl. //Защита металлов 1982. Т. 18. №3. - С. 433-434.
5. Коврига Ю.П., Ярцев М.Г., Бардин В.А., Матвеев В.С. Коррозия сплавов индия со свинцом в муравьиной и молочной кислотах.//Защита металлов. 1979. Т. 15. №1. С. 94-96.
6. Трение, изнашивание и смазка: Справочник / Под редакцией Крагельского И.В., Алисина В.В. - М.: Машиностроение. Книга 1. 1978. - 400 с.
7. Справочник по пайке/ Под ред. С.Н. Лоцманова, И.Е. Петрунина, И.Е. Фролова. - М.: Машиностроение, 1975. - 407 с.
8. Материалы для полупроводниковых приборов/Под ред. М. Терпстра. - М.: Металлургия, 1991. - 128 с.
9. Электролитические сплавы. /Н.П. Федотьев, Н.Н. Бибииков, П.М. Вячеславов, С.Я. Грилихес; //Под ред. Н.П. Федотьева.-М.; Л.: Машгиз.1962.-312 с.

10. Перельгин Ю.П. Электроосаждение, свойства и область применения индия и его двойных сплавов. Пенза. Изд-во Пензенского политехнического института. 1993. 84 с.
11. Перельгин Ю.П. Кирилина Ю.Н., Мещеряков А.С. Электроосаждение сплава свинец-индий из уксуснокислого электролита// Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. №1, с. 167-169.
12. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П. Методы определения паяемости покрытий// Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. №2, с. 52-57.
13. Виноградов С.Н., Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю. Износостойкость и антифрикционные свойства гальванических покрытий. Методы определения// Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. №3, с. 53-56.
14. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Липовский В.В., Кубенко Ю.Н., Ягниченко Н.В. Переходное сопротивление гальванических покрытий как «структурно-чувствительное свойство»// Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. - 2010. - №1. - С.134-145.
15. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. М.: Наука. 1958. 242 с.
16. Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник. / Под ред. Ю.М. Пятина. - М.: Машиностроение, 1982. - 528 с.

### References

1. Bondar V. V., Grinina V. V., Pavlov V. N. Electrodeposition of double alloys. // Results of science. Electrochemistry. - Moscow, VINITI. 1980. Vol. 16. - 331 p.
2. Vol A. E., Kagan I. K. Structure and properties of double metal systems.- M.: Science.1976.Vol.3.-407 p.
3. Kovriga Y. P., Yartsev M. G., Bardin, V. A., Corrosion of some alloys of lead with indium in solutions of sulfuric and acetic acids. // Journal of applied chemistry.1980.Vol. 53.№. 6. - p. 1395-1397.
4. Kovriga Y. P., Yartsev M. G., Bardin, V. A., Corrosion of indium-lead alloys in solutions of HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH and NaCl. // Protection of metals 1982.T. 18. №. 3. - P. 433-434.
5. Kovriga Y. P., Yartsev M. G., Bardin V. A., Matveev V. S. Corrosion of alloys of indium with lead in formic and lactic acids.//Protection of metals.1979.T. 15.№. 1. p. 94-96.
6. Friction, wear and lubrication: Handbook / Under the editorship of I. V. Kragelskii, Alisin V. V. - M.: mechanical engineering. Book 1. 1978. - 400 p.

7. Handbook on soldering/ ed. by S.N. Lotsmanova, I. E. Petrunina, I. E. Frolov. - Moscow: Mechanical Engineering, 1975. - 407 p.
8. Materials for semiconductor devices / edited by M. Terpstra. - Moscow: Metallurgy, 1991. - 128 p.
9. Electrolytic alloys. /N. P. Fedotev, N. N. Bibikov, P. M. Vyacheslavov, S. Y. Griliches; //ed.P. Fedotyeva.-M.; L.: Mashgiz. 1962. - 312 p.
10. Perelygin, Yu. p. Electrodeposition, properties, and applications, India and double its alloys. Penza. Publishing house of Penza Polytechnic Institute. 1993. 84 p.
11. Perelygin Yu. P. Kirilina Yu. N., Meshcheryakov A. S. Electrodeposition of lead-indium alloy from acetic acid electrolyte / Journal of applied chemistry. 2010. V. 83. №. 1, p. 167-169.
12. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. p. methods for determining the solderability of coatings// Galvanotekhnika I obrabotka poverchnosti. 2011. №2, p. 52-57.
13. Vinogradov S. N., Perelygin, Yu. p., Kireev S. Y. Wear resistance and antifriction properties of galvanic coatings. Methods of determination// Galvanotekhnika I obrabotka poverchnosti. 2012. №. 3, p. 53-56.
14. Kireev S. Yu., Perelygin, Yu. P., Lipovskaya V. V., Kubenko, J. N., Of Evgeniy N. In. The contact resistance of electroplated coatings as "structure-sensitive property"// News of higher educational institutions. Volga region. Technical science. - 2010. -№1. - p. 134-145.
15. Busev A. I. Analytical chemistry of India. M.: Science. 1958. 242 p.
16. Materials in instrument-making and automation. Handbook. / Under the editorship of Yu. M. Pyatina. - Moscow: Machine Building, 1982. - 528 p.

### Сведения об авторах

**Перельгин Юрий Петрович** - д.т.н., профессор, зав. Кафедрой; кафедра Химии, Пензенский государственный университет, E-mail: pyp@pnzgu.ru; тел. 8(841-2)-36-82-70.

**Кирилина Ю. Н.** – ассистент.

### Information about authors

**Perelygin Yuri P.** –Doc.of Sci., Professor, Head of the Depart. of chemistry, Penza State University, 440026, Penza, Krasnaya street, 40; e-mail: pyp@pnzgu.ru; tel. 8(841-2)-36-82-70.

**Kirilina Yu. N.** - assistant of Penza State University

УДК 610.197, ВАК 05.17.03

## **Термоотверждаемое цинк-ламельное покрытие на основе эпоксидной смолы**

**Галкин Р.В.<sup>1</sup>, Чумаков В.И.<sup>1</sup>, Наумов В.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО "Химсинтез" 606000, г. Дзержинск, Нижегородская обл.

<sup>2</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Алексеева

**Ключевые слова:** ламель; цинк; эпоксидная смола; покрытия; антикоррозионные свойства

Исследовали антикоррозионные свойства нанесённых на стальную подложку, органических цинк-ламельных покрытий горячей сушки, в зависимости от концентрации эпоксидной смолы ЭХД, использованной в качестве связующего, и состава компонентов ламельной части. Показано, что защитные свойства покрытия изменяются нелинейно с ростом концентрации связующего - возрастают, проходят через максимум и затем падают, выходя на плато, что говорит об эффекте капсулирования. При наличии алюминия в покрытии максимальная стойкость возрастает в 2-3 раза и достигается при меньшей концентрации ЭХД. Выдвинуты предположения о причинах возрастания стойкости покрытий в присутствии алюминия.

## **Thermo-hardened Zinc-lamel Coating on the Basis of Epoxy-resin**

**Galkin R.V.<sup>1</sup>, Chymakov V.I. <sup>1</sup>, Naumov V.I. <sup>2</sup>**

<sup>1</sup>"Chimsintez Co", Dzerzhinsk

<sup>2</sup>State Technical University of Alekseev, 603600;  
24, Minina street, Nizhny Novgorod

**Key words:** lamel, zinc, epoxy-resin, coatings, corrosion resistance.

Zinc-lamel coatings with END-epoxy resin (Fig.1) were tested in salt-spray chamber (Fig.2). Electrochemical measurements included open-circuit potential and polarization curves. Electric charge spent by the oxidation of zinc in the coatings depends strongly on the type of binding material (Fig.3). Anodic behavior of zinc in lamel coatings is strongly effected by the zinc/resin ratio (Fig.4), while with titanium-oxide binder this effect is much smaller (Fig.5) Corrosion resistance of zinc-resin coatings has maximum value, when binder content reached 20-25% (Fig.6). Corrosion resistance was considerably increasing with increasing coating thickness (Fig.7) Combined zinc-aluminum lamel coatings were also tested and have shown better results at Al content above 10% (Fig.8).

**Введение**

Термически отверждаемые цинк-ламелльные покрытия сочетают в себе достоинства антикоррозийной защиты с помощью протектора – цинка и барьерными свойствами лакокрасочных материалов (ЛКМ). Цинк-ламелльные покрытия обеспечивают высокую стойкость стали в камере соляного тумана до 1000 и более часов при значительно меньшей толщине (~ 10 мкм), чем гальванические покрытия той же антикоррозийной стойкости при полном исключении эффекта наводороживания и отсутствия необходимости в пассивации покрытий.

Благодаря возможности групповой обработки мелких и средних деталей, это один из немногих вариантов антикоррозийной защиты для высокопрочного крепежа.

Ламелльные покрытия имеют и недостатки: во-первых, необходимо использовать температуру 200-250°C для полного отверждения и создания прочного адгезионного контакта с основой. Это делает технологию сравнительно затратной и неприменимой для защиты больших размеров конструкций; во-вторых, цинк-ламелльная композиция чувствительна к влаге воздуха и способна желировать при длительном хранении в открытых ёмкостях; в-третьих, неорганические цинк-ламелльные покрытия имеют меньшую адгезию, чем органические ЛКМ или гальванические цинковые покрытия [1].

Перечисленные недостатки связаны с использованием неорганического связующего, по сути неорганического стекла, которое из-за высокой твердости, не деформируется и обладает низкой сопротивляемостью к образованию трещин при приложении механических нагрузок.

По этой причине, в данной работе была поставлена задача по созданию цинк-ламелльного покрытия на основе органического связующего, в частности, эпоксидной смолы.

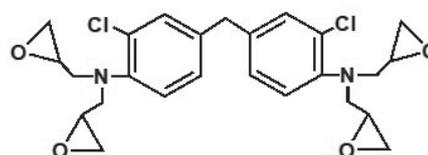
На рынке имеются цинк-наполненные ЛКМ, в которых отсутствуют недостатки, связанные с трещиностойкостью, но даже при толщине в 100 мкм эти покрытия имеют значительно меньшую защитную стойкость, чем в 10 раз более тонкие цинк-ламелльные покрытия.

Причиной слабой протекторной защиты цинк-наполненных ЛКМ, является то, что используемые органические смолы обволакивают цинковые частицы имеющие форму, близкую к сферической. Капсулированные связующим час-

тицы в большинстве своем теряют электрический контакт с соседями, стальной подложкой и коррозионной средой, что в несколько раз снижает протекторную составляющую антикоррозийной защиты.

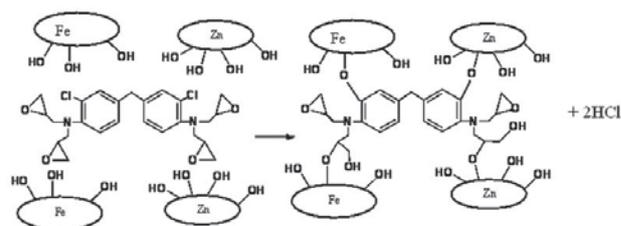
Снижение эффекта капсулирования частиц протектора является сложной задачей, для решения которой может быть несколько путей:

а) использование низкомолекулярного связующего, у которого длина цепи, с одной стороны, не может полностью перекрыть всю поверхность цинковой частицы, а с другой имеет возможность стерически ограничивать посадку других молекул связующего на поверхность цинковой частицы. В качестве такого связующего нами была использована эпоксидная смола ЭХД [1-3]:



б) поиск оптимального объемного соотношения связующего и цинковых ламелей, которое обеспечивало бы наилучшие защитные и адгезионные свойства покрытий.

Из полученных ранее данных [4] известно, что адгезия и полимеризация частиц при термоотверждении связующего осуществляется через кислородные мостики, в данном случае – кислород эпоксидных групп. Поэтому следовало ожидать, что наилучшими свойствами в плане наиболее



**Рис. 1.** Схема образования адгезионных связей железа и цинка с термоотвержденной ЭХД.

**Fig.1.** Formation of adhesion connections of iron and zinc with thermally hardened epoxy resin

эффективного использования цинка, как протектора, так и адгезии, должна обладать смола, содержащая наименьшее звено цепи. Таковой является ЭХД, так как отношение количества мостиковых связей с металлом подложки или цинком к длине молекулы в этом случае будет наибольшим [5]:

Таким образом, необходим поиск оптимальных соотношений компонентов в композиции, которые обеспечивали бы примерно одинаковые высокие протекторные и барьерные свойства, и при этом обладали бы высокой трещиностойкостью, износостойкостью, так как в процессе эксплуатации изделия могут подвергаться механическим напряжениям, износу, и повреждениям при монтаже, транспортировке и т.д.

### Методика эксперимента

Цинк-ламелльные покрытия наносили из суспензий на поверхность стальных пластин размером 50×70 мм методом аэрографии. Качество подготовки поверхности основы оценивали визуально по ГОСТ 9.402 [6], согласно которому: образец должен иметь ровную поверхность без разводов, следов ржавчины и влаги.

После нанесения суспензии образцы подвергали термообработке в три этапа: а) 15 мин выдержка при 50 °С; б) разогрев со скоростью 12 °С/мин до 230 °С и в) выдержка при 230°С в течение 15 мин. В покрытиях (в сухом остатке) содержание цинка варьировали от 55 до 90%.

Защитные свойства покрытий оценивали с помощью электрохимических методов в 5 % NaCl при температуре 20 ± 2 °С, которые включали: регистрацию потенциала разомкнутой цепи (потенциала коррозии) и снятие анодных потенциодинамических поляризационных кривых для определения количества электрохимически активного цинка в покрытиях.

Измерения проводили в прижимной электрохимической ячейке при свободном доступе воздуха, в растворе 5 % NaCl по методике, подробно описанной в [7]. Потенциодинамические катодные и анодные кривые снимали при развертке потенциала 0,5 мВ/с, необходимые для измерения тока коррозии и количества электрохимически активного цинка. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (х.с.э.).

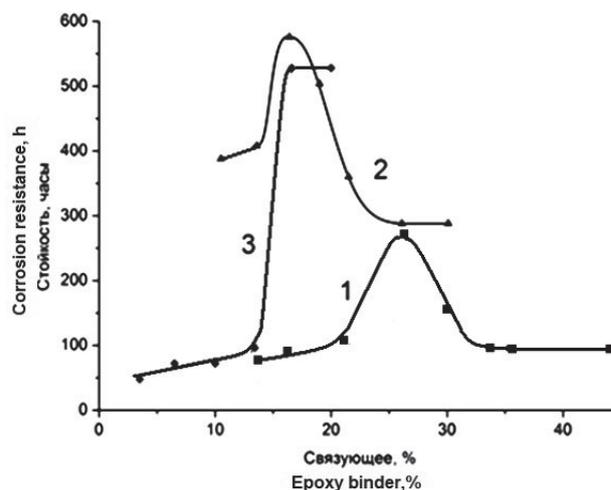
Коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана по ГОСТ 9.401-91 [8] двумя способами: а) делали крестообразный разрез покрытия до металла основы и выдерживали в камере до появления следов красной коррозии основы в разрезе; б) образцы с нетронутым покрытием выдерживали в солевом тумане и с периодичностью в 48 часов визуально отмечали наличие на поверхности покрытий очагов “белой” коррозии

цинка или “красной” коррозии стальной подложки, вздутый и т.п.

Толщину покрытий контролировали с помощью толщиномера «Константа К5» по ГОСТ Р 51694-2000 [9].

### Результаты и обсуждение

Коррозионные исследования в камере солевого тумана тонких (15 мкм) покрытий с разрезами, состоящих только из Zn-ламели и ЭХД показали, что зависимость их стойкости до красной коррозии нелинейная и представляет собой кривую с плохо выраженным максимумом, соответствующим 144 часам стойкости при содержании ЭХД в пленке 26,5% (рис 2, кр. 1). При концентрациях [ЭХД] ≥ 34,2% стойкость выходит на плато соответствующее стойкости ~ 96 часов. В области максимума стойкости и выше его покрытия обла-



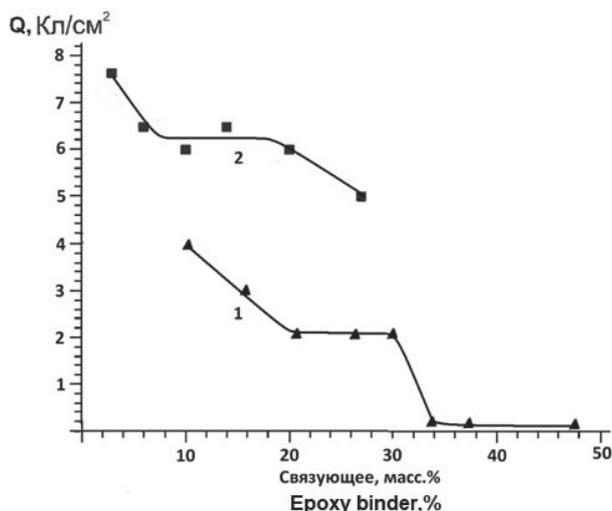
**Рис. 2.** Стойкость до красной коррозии в камере солевого тумана (5% NaCl) в зависимости от массовой концентрации связующего при  $\delta = 15$  мкм ламелльных покрытий с надрезами: ЭХД + Zn-ламели (1); ЭХД + Zn + 12,8 % Al-ламели по массе (2); тетрабутоксититан + Zn-ламели (3).

**Fig.2.** Red-rust stability in 5% NaCl mist at different binder concentration at  $\delta = 15$   $\mu$ m for Zn lamel coatings with scratched coating layer: 1. – epoxy-resin; 2. – Zn+12,8% Al; 3. – tetraoxytitan + Zn-lamel

дают высокой адгезией и когезией (1 балл) [10].

При этом следует констатировать следующее:

– максимальная стойкость цинк-ламелльного покрытия, полученного на основе ЭХД, значительно ниже чем стойкость аналогичного покрытия с неорганическим связующим (рис. 2, кр. 3) на основе тетрабутоксититана, почти в 3,8 раза (520 часов) [7].



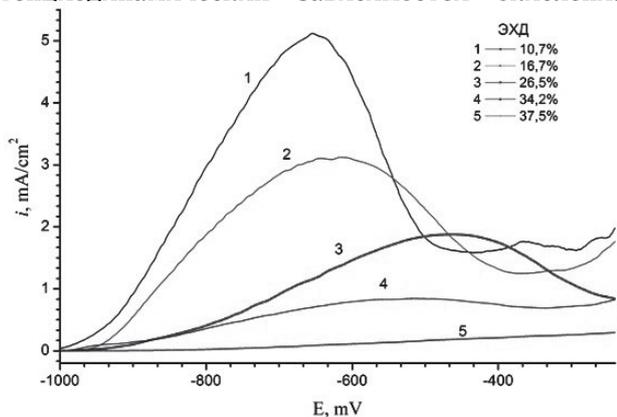
**Рис. 3.** Количество электричества, пошедшего на окисление цинка в покрытии в зависимости от типа и концентрации связующего ЭХД (кр.1) и тетрабутоксититана (кр.2);  $\delta = 15 \text{ мкм}$

**Fig.3.** Electric charge spent by the oxidation of zinc in the coating at different type and concentration of the binder: 1. – epoxy resin; 2. – tetrabutoxititanium,  $\delta = 15 \text{ }\mu\text{m}$

- степень капсулирования цинковых ламелей в ЭХД, по-видимому, значительно выше, чем при использовании тетрабутоксититана (рис.3)

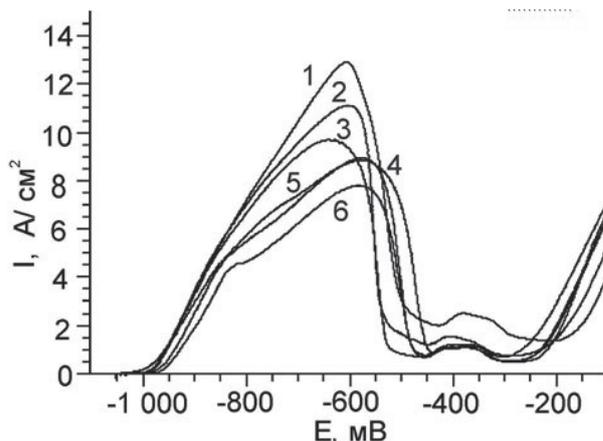
Из рис. 3 следует, что количество электрохимически активного цинка в покрытиях в областях максимумов стойкости, полученных на основе связующего ЭХД (кр.1) в три раза меньше, чем в случае тетрабутоксититана (кр.2), т.е. практически соответствует соотношению времен защитного действия данных покрытий.

Данные, приведенные на рис. 3, получены интегрированием соответствующих анодных потенциодинамических зависимостей окисления



**Рис. 4.** Анодные потенциодинамические кривые в 5% NaCl термоотверждённых ламельных ЭХД + Zn-покрытий;  $\delta = 15 \text{ мкм}$

**Fig.4.** Anodic potentiodynamic curves for Zn-epoxy coatings in 5% NaCl;  $\delta = 15 \text{ }\mu\text{m}$



**Рис. 5.** Анодные потенциодинамические кривые в 5% NaCl, полученные на цинковых покрытиях в зависимости от содержания титаноксидного связующего в покрытии в масс. %:

1. – 3; 2. – 6; 3. – 10; 4. – 14; 5. – 20; 6. – 27;  $\delta = 15 \text{ мкм}$

**Fig.5.** Anodic polarization curves in 5% NaCl at different titanium oxide binder content (%):

1. – 3; 2. – 6; 3. – 10; 4. – 14; 5. – 20; 6. – 27;  $\delta = 15 \text{ }\mu\text{m}$

цинка в покрытиях на основе ЭХД (кр.1) и тетрабутоксититана (ТБТ) (кр.2).

Типичные анодные потенциодинамические зависимости, полученные на основе ЭХД, представлены на рис. 4. Аналогичные кривые, полученные на основе ТБТ, отличаются более четко выраженными анодными пиками, а также границей перехода к реакции выделения кислорода (рис. 5).

Сравнение данных рис. 4 -5 показывает, что окисление цинка в процессе анодного импульса в титаноксидном связующем с ростом концентрации в интервале 3 ÷ 27 %, сопровождается сдвигом потенциала анодного пика в анодную сторону на ~ 70 мВ. При использовании ЭХД, эта величина достигает 200 мВ и при этом высота пика резко уменьшается, что свидетельствует о существенном затруднении реакции окисления цинка.

Пористость покрытий на основе ЭХД и неорганических связующих примерно одинакова, о чем говорит сравнение времени появления продуктов коррозии подложки в камере соляного тумана на покрытиях, не содержащих цинка, но в отличие от ЭХД, титан- и кремний - оксидные связующие обладают электропроводностью [11-13] и поэтому они в меньшей степени препятствуют окислению цинка.

Из данных рис. 4 и 5 видно, что зависимости защитной способности Zn – ламельных надрезанных и ненарезанных покрытий симбатно меняются с толщиной и количеством заложенного

в них ЭХД до концентраций, соответствующих максимуму стойкости 26,5 % ЭХД.

Из данных рис. 4 и 5 можно оценить вклады протекторной и барьерной составляющих антикоррозионной защиты. В основе оценки положено следующее [7]:

- в надрезанных покрытиях антикоррозионная защита может осуществляться только за счет протекторной составляющей, так как стальная подложка при этом непосредственно соприкасается с агрессивной средой;

- внеарушенных покрытия работают обе составляющие защиты: протекторная и барьерная.

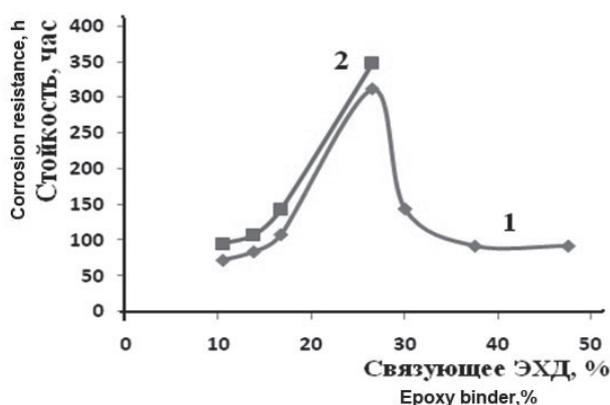


Рис. 6. Зависимости коррозионной стойкости Zn – ламельных покрытий от концентрации ЭХД; 1. – покрытия с разрезом и 2. – без разреза  
Fig.6. Effect of epoxy-binder concentration on corrosion resistance of Zn-lamellar coatings: 1. – scratched; 2. – unscratched

Обозначим время защитного действия в ненарушенных покрытиях через  $\tau_{\text{ненар}}$ , а в нарушенных через  $\tau_{\text{нар}}$ , получаем, что вклады протекторной  $\gamma_{\text{пр}}$  и барьерной  $\gamma_{\text{бар}}$  составляющих защиты определяются по уравнениям:

$$\gamma_{\text{пр}} = \tau_{\text{нар}} / \tau_{\text{ненар}} \quad (1)$$

и

$$\gamma_{\text{бар}} = 1 - \gamma_{\text{пр}} \quad (2)$$

Используя данные рис. 4 и 5 из средних значений получаем, что  $\gamma_{\text{пр}} = 79\%$ , а  $\gamma_{\text{бар}} = 21\%$ , что совпадает с данными, полученными на неорганических связующих  $\gamma_{\text{пр}} = 79\%$  и  $\gamma_{\text{бар}} = 21\%$ . Это лишний раз подтверждает, что пористость покрытий на основе ЭХД и неорганических связующих примерно одинакова.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что до максимума защитного действия

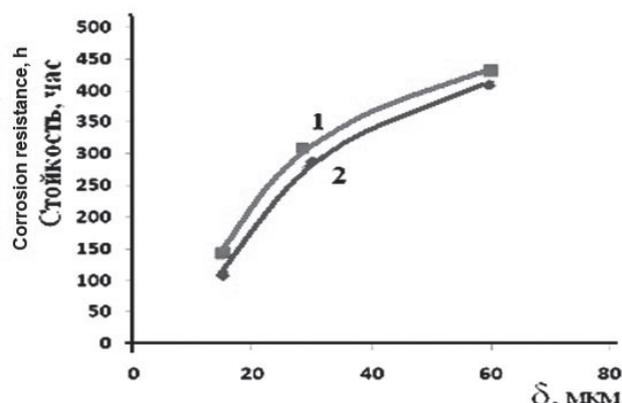


Рис. 7. Зависимости коррозионной стойкости от толщины ненарушенных (1) и надрезанных (2) Zn – ламельных покрытий при [ЭХД] = 16,7 %  
Fig.7. Effect of coating thickness for scratched (2) and nonscratched (1) Zn-lamellar coatings (Epoxy = 16,7%) on their corrosion resistance

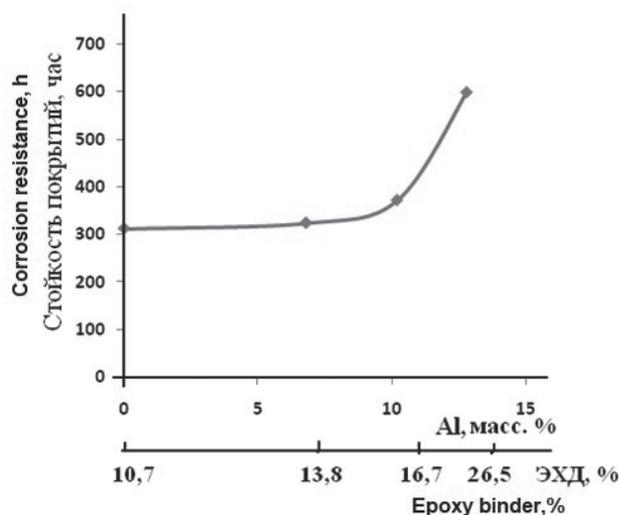


Рис. 8. Коррозионная стойкость до появления красной коррозии в покрытиях с надрезом в зависимости от содержания Al ламелей (масс. %) в суспензии, содержащей 90 г ЭХД и 250 г Zn-ламель;  $\delta = 15$  мкм  
Fig.8. Corrosion resistance against red rust corrosion at various % of Al in the coating

(~26,5 % ЭХД) вклад протекторной защиты является доминирующим 79 %, а барьерный фактор играет значительно меньшую роль.

При концентрации [ЭХД] > 30 % ситуация с барьерной и протекторной составляющих защиты меняется на обратную. Быстро начинает расти барьерная составляющая, что связано с тем, что: а) уменьшается количество заложенного в покрытие цинка, что обусловлено спецификой осаждения пленок из суспензий - чем больше ЭХД, тем меньше цинка и наоборот; б) рост количества ЭХД приводит к тому, что большая часть цинковых ла-

мель капсулирована, вследствие чего теряется электрический контакт между соседними частями, подложкой и электролитом.

Цинк в обсуждаемых покрытиях в процессе коррозионных испытаний расходуется в двух процессах: 1. Растворение за счет осуществления протекторной защиты при работе гальванопары (-)Zn/NaCl, H<sub>2</sub>O/Fe(+); 2. Коррозия самого цинка в покрытии ( $E_{Zn/Zn^{2+}}^{\circ} = -0,76$  В).

Для повышения защитной способности покрытий, за счет более эффективного расхода цинка необходимо снижать скорость второго процесса до минимума, что и наблюдается в нашем случае при введении в покрытие добавок алюминия (рис. 2, кр.2 и рис. 8).

Аналогичный эффект повышения защитной способности в присутствии алюминия ранее наблюдался нами при использовании титан- и кремнийоксидных связующих [14, 15], в которых увеличение защитного действия в максимумах стойкости покрытий увеличивалось с ~ 1000 до 4000 и более часов.

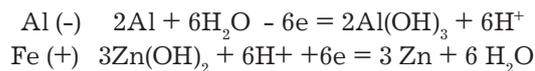
Из рисунка видно, что заметное влияние добавок алюминия при использовании ЭХД наблюдается при содержании Al ламелей в количествах  $\geq 10$  %, а в неорганических стеклах  $\geq 7$  % [14, 15]. Увеличивать количество алюминия выше 12-14 % нецелесообразно, так как снижается устойчивость суспензий, а время защитного действия покрытий практически не увеличивается и даже начинает снижаться.

Зафиксированные большие эффекты в защитной способности Zn-Al покрытий на основе органического и неорганического связующего при концентрациях (Al = 10 %) связаны с несколькими причинами:

- удельная поверхность цинковых ламелей равна  $\sim 1$  м<sup>2</sup>/г, а алюминиевых –  $\sim 8$  м<sup>2</sup>/г. Большие размеры алюминиевых ламелей перекрывают некоторую часть промежутков между цинковыми ламелями, что снижает пористость покрытий;

- образующиеся более трудно растворимые гидроксиды алюминия не смываются соляным туманом, приводят к закупориванию пор и блокируют часть поверхности цинка, что снижает скорость его коррозии;

- при испытаниях в камере соляного тумана в присутствии депассиватора хлор-иона алюминий контактно вытесняет цинк из продуктов его коррозии в водных растворах. При этом суммарный процесс регенерации цинка в гальванопаре Al - Fe можно описать реакциями:



Энергия Гиббса суммарной реакции отрицательна (-698 кДж/моль), а произведение растворимости гидроксида цинка  $\text{ПР} = 1,2 \cdot 10^{-17}$  на пятнадцать порядков больше, чем для  $\text{Al(OH)}_3$  ( $\text{ПР} = 1,0 \cdot 10^{-32}$ ).

Это предположение подтверждается данными [16] согласно которым в нейтральных хлоридных растворах ( $\text{Cl}^- \leq 2 \cdot 10^{-1}$  М) алюминий контактно осаждает цинк из цинксодержащих шахтных вод с эффективностью  $\sim 60$  %.

- регенерация алюминием цинка в результате реакции (ур. 3), приводит к замене рыхлых гидроксидов цинка на образующиеся более компактные осадки  $\text{Al(OH)}_3$ , что способствует усилению барьерных свойств покрытий и к уменьшению скорости коррозии цинка.

- добавка алюминия (III группа Периодической системы) влияет на величину проводимости оксида цинка, всегда присутствующего в тех или иных количествах на поверхности цинковых ламелей (II группа).

Известно, что для получения ZnO (n - тип проводимости) с высокой проводимостью цинк замещают трехвалентными катионами (Al, Ga, In) [17]. Катионы  $\text{M}^{3+}$  являются донорными примесями, их встраивание в структуру оксида цинка в количествах до 0,25 ат. % приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда почти на три порядка [18, 19].

Значительное увеличение электропроводности оксида цинка при допировании его ионами алюминия в процессе регенерации цинка, приводит к закорачиванию контактов между соприкасающимися цинковыми ламелями, а также между цинком и подложкой, что в целом приводит к увеличению коэффициента использования цинка в качестве протектора. [20].

Таким образом, все перечисленные причины должны приводить к увеличению защитной способности Zn-Al ламельных покрытий, по сравнению с Zn-ламельными покрытиями, но оценить вклад каждой из причин влияния алюминия на защитную способность на данном этапе исследований не представляется возможным.

При толщинах 15 мкм такие покрытия обеспечивают стойкость в камере соляного тумана более 550 часов, обладают более высокой адгезией и когезией, чем неорганические цинк-ламельные

покрытия той же толщины. Это позволяет использовать эти покрытия в нормальных различного вида и в других сочленяемых элементах, для которых установлены достаточно жесткие размерные допуски.

### *Литература*

1. Tator K.B. Zinc-Rich Coatings. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection // ASM Hand book, ASM International. – 2003. – Vol. 13A. – P. 837-844.
2. Пэйн Г.Ф. Технология органических покрытий. Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1959. – Т. 1. – 759 С.
3. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. Москва: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 С.
4. Икаев А.М., Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности оксида железа кремний- и фосфорорганическими соединениями // Коллоидный журнал, 2007, Т.69, № 6, С. 791-797
5. Мошинский Л. «Эпоксидные смолы и отвердители» // Тель-Авив: Аркадия пресс ЛТД. – 1995. – 369 С.
6. ГОСТ 9.402-80. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием. М.: 1998. – С.3-6.
7. Чумаков В.И., Москвичев А.А., Разов Е.Н., Наумов В.И. Зависимость свойств ламельных цинковых покрытий на стали от природы и концентрации связующих // Гальванотехника и обработка поверхности, 2013, Т. 21, № 1, С. 31-37.
8. ГОСТ 9.401-91. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. Москва, 2007.
9. ГОСТ Р 51694-2000. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. М.: Изд-во госстандартов, 2000.
10. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.
11. Шмидт В.В., Жихарева И.Г., Шестаков М.А. и др. Коррозионная стойкость покрытий интерметаллидом Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> в солевых растворах // Академия естествознания, современные проблемы науки и образования. Приложение «Химические науки». – 2008. – № 6.
12. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Бык Т.В. Формирование, структура и свойства элект-

рохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, БГУ. – 2003. – С. 100-110.

13. Elkhatabi F., Benballa M., Sarret M. at al. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys // Electrochimica Acta. – 1999. –V. 44. – P.1645-1653.
14. Чумаков В.И. и др. Антиккоррозионные свойства цинковых и цинк-алюминиевых ламельных покрытий на стали // Гальванотехника и обработка поверхности, 2012. – Т. 10. – № 1. – С. 17-22.
15. Наумов В.И., Чумаков В.И., Дородницына А.А., Самсонова А.Д. Количественная оценка барьерного и электрохимического механизмов при антикоррозионной защите сталей // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева. – 2014. – № 2. – С. 241-248.
16. Евтушенко Ю.М., Крушевский Г.А., Зайцев Б.Е. и др. Свойства гликолятов титана как прекурсоров для получения диоксидтитана. // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 1. – С. 1-8.
17. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. at al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // J. Appl. Phys. – 2005. –V. 98. – P. 041301 (103 pages)
18. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B. at al. Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films // Vacuum. – 2015. – V. 114. –P. 198-204.
19. Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Васильев Р.Б. и др. Влияние гетеровалентного замещения на электрические и оптические свойства тонких пленок ZnO(M), M = Ga, In // Журнал неорганической химии. – 2014. –Т. 59. – № 5. –С. 567-576.
20. Ю.Р. Эванс. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз. – 1962. – 856 С.

### *References*

1. Tator K.B. Zinc-Rich Coatings. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection // ASM Hand book, ASM International. 2003. Vol. 13A. P. 837-844.
2. Pein G.F. Technology of organic coatings. L., Gostechizdat. 1959. V. 1. 759 p.

3. Muller B., Pot U. Painting and varnishing materials and coatings. Principles of composing. M., 2007. – 237 p.
4. Ikaev A.M., Mingalev P.U., Lisichkin G.V. Chemical modification of iron oxide surface by silicon- and phosphorous-organic compounds // Colloid J., 2007. V.69, No6. P. 791-797.
5. Moshinskiy L. Epoxy resins and hardeners. Israel, 1995, 369 p.
6. State standard 9.402-80. Varnish coatings. Metals pretreatment processes. 1998. P.3-6.
7. Chumakov V.I., Moskvichev A.A., Razov E.N., Naumov V.I. The Effect of the Nature and Binder Concentration on Capabilities of Steel Lamellar Zinc Coating // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2013. № 1, p. 31-37.
8. State standard 9.401-91. General conditions for climate tests. M., 2007.
9. State standard P 51694-2000. Varnish coatings. Determination of coatings thickness. M.: Gosstandart. 2000.
10. State standard 15140-78. Varnish coatings. Methods of adhesion tests. 1979
11. Schmidt V.V., Zhikhareva I.G., Shestakov M.A. et al. Corrosion resistance of coatings by intermetallide Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> in salt solutions // Academy of Natural Sci. Problems of modern science and education. 2008. – № 6.
12. Gaevskaya T.V., Tsybul'skaya L.S., Byk T.V. Formation, structure and characteristics of electrochemically deposited Zn-Ni alloys // Chem.processes. Minsk, 2003. – P. 100-110.
13. Elkhatabi F., Benballa M., Sarret M. et al. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys // Electrochimica Acta, 1999. –V. 44. – P.1645-1653.
14. Chumakov V.I. et al. Anticorrosion Properties of Zn and Zn-Al Lamellar Coatings on Steel // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti, 2012, V.XX, № 1, p. 17-22.
15. Naumov V.I., Chumakov I.V. Dorodnitsina A.A., Samsonova A.D. Quantitative evaluation of barrier and electrochemical mechanisms in the corrosion. Protection of steel. // Nizhniy Novgorod State University, 2014, № 2, P. 241-248.
16. Evtushenko Yu.M., Krushevskiy G.A., Zaitsev B.E. et al. Properties of titanium glycolates as precursors for the production of titanium dioxide // Chem.Technol. 2010. V. 11. № 1. – P. 1-8.
17. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and

devices. // J. Appl. Phys. – 2005. –V. 98. – P. 041301 (103 pages)

18. Vorobyeva N.A., Rummyantseva M.N., Vasiliev R.B. et al. Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films // Vacuum. – 2015. – V. 114. –P. 198-204.

19. Vorobyeva N.A., Rummyantseva M.N., Vasiliev R.B. et al. Effect of heterovalent substitution on electrical and optical properties of thin films of ZnO(M), M = Ga, In // J.of Inorganic chemistry. 2014. –V. 59. – № 5. –P. 567-576.

20. Evans Yu.R. Corrosion and oxidation of metals. M.: Mashgiz, 1962. 856 p.

### Сведения об авторах

**Галкин Роман Владимирович** - инженер-технолог, ООО "Химсинтез" 606000, г. Дзержинск, промзона, ул. Науки. Тел.: (8313) 252346; Факс: (8313)260233. E-mail: roman@chimsn.ru; аспирант, Нижегородский государственный технический университет им. Алексева, 603600; г.Нижний Новгород, ул. Минина, д.24. E-mail: nntu@nntu.ru, телефон: (831) 436-43-21; Факс: (831) 436-94-75.

**Чумаков Владимир Игоревич** - заместитель начальника производства. Кандидат технических наук. E-mail: vladimir@chimsn.ru; E-mail: Wladimir3105@yandex.ru, телефон: (831) 421-63-72

**Наумов Владимир Иванович** - профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой, Нижегородский государственный технический университет им. Алексева, телефон: (831) 258-31-63; 436-43-21; e-mail: obchim@nntu.ru;

### Information about authors

**Galkin Roman Vladimirovich** - process engineer. 606000, Chimsintez, Dzerzhinsk, Nauka street, telephone: (8313)252346; Fax: (8313)260233. E-mail: roman@chimsn.ru; Phone: +7(906)3480022; E-mail: galkin.ru@mail.ru

**Chumakov Vladimir Igorevich** - deputy directors of operations. 606000, Chimsintez, Dzerzhinsk, Nauka street, telephone:(8313)252346;Fax: (8313)260233. E-mail: vladimir@chimsn.ru; E-mail: Wladimir3105@yandex.ru

**Naumov Vladimir Ivanovich** - Professor, doctor of chemical science, Head of Dept. Nizhni Novgorod Technical University of Alekseev, 603600; 24, Minina street, Nizhny Novgorod, Russia, e-mail: obchim@nntu.ru.

УДК 621.357.7

## **Эксплуатация раствора химического никелирования ЦКН-111 при высоких плотностях загрузки**

**Смирнов К.Н.<sup>1</sup>, Архипов Е.А.<sup>1</sup>, Жирухин Д.А.<sup>1</sup>,  
Одинокова И.В.<sup>2</sup>, Скопинцев В.Д.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М»;  
127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, оф. 8.

<sup>2</sup>МАДИ, 125319, Москва, Ленинградский проспект, 64

<sup>3</sup>МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 127473, Москва, ул. Делегатская, 20

Ключевые слова: химическое никелирование, сплав никель-фосфор, плотность загрузки, нанесение покрытий насыпью, скорость осаждения, толщина покрытия.

В работе обсуждаются возможности эксплуатации раствора химического никелирования ЦКН-111 при высоких плотностях загрузки.

## **Operation of Electroless Nickel Plating Solution TsKN 111 at High Specific Loading Area**

**Smirnov K.N.<sup>1</sup>, Arkhipov E.A.<sup>1</sup>, Zhiruhin D.A.<sup>1</sup>, Odinokova I.V.<sup>2</sup>,  
Scopintsev V.D.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Production Company «NPP SEM.M»; 127427, Moscow, B. Marfinskaya Str., 1, korp. 2.

<sup>2</sup>MADI, 125319, Moscow, Leningradskiy pr., 64

<sup>3</sup>MGSMU, 127473, Moscow, Delegatskaya Str., 20

Key words: electroless nickel plating, nickel-phosphorous alloy, specific loading area, bulk plating, deposition rate, coating thickness.

When electroless nickel plating process is used for small quantities of parts of small size, TsKN-111 plating bath is most suitable. It can be used with simple plating equipment. This solution can work at high specific loads and can continue to produce nickel coating till complete consumption of nickel ions. Glass thermostable containers can be used in the process. Amount of solution, necessary for producing desirable nickel layer on the parts with particular surface area can be easily calculated assuming complete consumption of nickel ions (see Table 1).

### Введение

В настоящее время в связи с развитием электротехнической, приборостроительной, электронной и микроэлектронной отраслей возрастает интерес к технологическим процессам химического никелирования. Уникальные свойства автокаталитически осажденного покрытия сплавом никель-фосфор имеют большое значение не только в упомянутых, но и в других отраслях промышленности – машиностроении, авиационной и космической, судостроении.

Химически осажденное никель-фосфорное покрытие по сравнению с гальванически осажденным никелем имеет меньшую пористость, более высокую коррозионную стойкость и защитную способность, низкий коэффициент трения, а при наличии 7-14% фосфора в сплаве покрытие становится немагнитным благодаря аморфности структуры. И, наконец, главное и неоспоримое преимущество химического никелевого покрытия по сравнению с гальваническим – равномерность его толщины на деталях любой сложности.

Само явление восстановления никеля из гипофосфитных растворов известно еще с позапрошлого века, однако истинный прорыв в разработке этого технологического процесса и, соответственно в применении химических никелевых покрытий начался с середины 20-го века благодаря усилиям в первую очередь американских исследователей. Позднее эти технологии появились и в Европе [1, 2].

На многих Российских предприятиях, к сожалению, до сих пор используются растворы химического никелирования, которые после 2-3 загрузок деталей выходят из строя и подлежат сбросу в сточные воды. Это приводит к повышенной нагрузке на очистные сооружения предприятий и нерациональному расходу значительного количества реактивов. Такие растворы склонны к саморазложению, которое может быть вызвано не только появлением в нём нерастворённых фосфитов или гидроксидов никеля, но и мельчайших механических примесей, попадающих в раствор с химикатами, с водой или в виде пыли из воздуха. К саморазложению может приводить также перегрев раствора. В производственных условиях вероятность попадания примесей, способных катализировать процесс неконтролируемого восстановления никеля, довольно велика. Кроме того, плотность загрузки деталей обычно составляет всего лишь 1,0 – 3,5 дм<sup>2</sup>/л [3].

На Российском рынке в настоящее время широко представлены импортные готовые растворы и технологии химического никелирования, достаточно упомянуть такие известные компании, как АТОТЕХ, SurТек, Columbia Chemical и др. Применение зарубежных композиций сопря-

жено с существенными неудобствами: высокая стоимость, зависящая от курса доллара; длительные сроки поставок и возможное их прекращение; отсутствие технологического сопровождения.

Зарубежные технологии не учитывают также специфические особенности многих российских предприятий, такие как отсутствие современного оборудования и квалифицированного персонала.

В данной работе представлен опыт эксплуатации высокостабильного процесса химического никелирования ЦКН-111 при высоких плотностях загрузки. Данный процесс разработан ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М» при участии Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева в рамках программы импортозамещения.

Раствор композиции ЦКН-111 состоит из двух концентратов для приготовления (ЦКН-111А и ЦКН-111Б) и двух корректирующих растворов (ЦКН-111К-1 и ЦКН-111К-2). Готовый раствор обеспечивает получение блестящих покрытий сплавом никель-фосфор (7-9% фосфора) со скоростью осаждения 15-40 мкм/ч при удельной загрузке ванны до 15 дм<sup>2</sup>/л и позволяет осаждать более 30 г никеля из литра раствора при условии многократного корректирования. Рабочая температура раствора 85-95°С, однако он стабилен даже при кипячении. Вместе с тем раствор может работать и при температурах около 80°С в тех случаях, когда недопустимо применение более высоких температур. Еще одной важной особенностью раствора ЦКН-111 является возможность корректировки pH раствором щелочи при рабочей температуре, что допускает выполнение этой операции без остановки процесса для охлаждения ванны.

### Технологическая часть

Опыт лабораторного и промышленного испытания раствора химического никелирования ЦКН-111 показал, что возможно нанесение качественных покрытий химическим никелем даже при плотностях загрузки 40 дм<sup>2</sup>/л и выше, хотя следует отметить, что дальнейшее увеличение плотности загрузки нецелесообразно вследствие слишком быстрого расхода никеля в растворе и необходимости частой его корректировки и замены.

С точки зрения авторов данной работы эксплуатация разработанного раствора химического никелирования при высоких плотностях загрузки (30-40 дм<sup>2</sup>/л) целесообразна в случае необходимости нанесения этого покрытия на небольшие партии мелких деталей насыпью, особенно при большом ассортименте наименований.

В качестве примера можно привести такие компании как ООО Производственная Компания

«Метиз-Эксперт», ООО «Точность», ООО "Болт-маркет", которые занимаются изготовлением небольших партий метизных изделий на заказ – от нескольких десятков до нескольких тысяч разнообразных крепежных, пружинных и других мелких изделий. При этом в большинстве случаев заказчик требует нанесения финишного защитного, декоративного, защитно-декоративного покрытия, в частности никелем.

Обычно в случае необходимости нанесения покрытия на мелкие изделия применяется оборудование для обработки деталей насыпью во вращательных установках (бараны, наливные и погружные колокола). При этом возникает следующая проблема: даже самые небольшие лабораторные вращательные установки рассчитаны на загрузки не менее 500 г, соответственно в случае нескольких десятков, скажем, болтов, шайб, гаек размером от 1 до 5 мм приходится их смешивать и наносить покрытие на разноразмерные изделия, а потом их перебирать. Из-за этого существенно возрастает трудоемкость, кроме того в процессе предварительной подготовки деталей, нанесения покрытия, промывок, сушки, переборки существует вероятность потери, особенно для самых мелких деталей.

Опыт сотрудников ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М» показал, что в таких случаях удобно наносить никелевое покрытие автокаталитическим способом в химических термостойких стеклянных или керамических стаканах, размер которых можно выбрать соответственно количеству изделий. При этом необходимо так рассчитывать количество раствора химического никелирования для каждой разновидности изделий, чтобы получить нужную толщину и при этом практически полностью выработать раствор.

Для пояснения приведем пример:

Необходимо нанести никелевое покрытие толщиной 4 мкм на стальные винты M1,5 X 20, количество 500 шт. По справочной таблице находим площадь поверхности одного винта и умножаем на количество штук:

$$0,014 \text{ дм}^2 \cdot 500 \text{ шт.} = 7 \text{ дм}^2$$

Это суммарная площадь поверхности винтов, подлежащих нанесению покрытия.

Приняв плотность покрытия химическим никелем, равной 8,3 г/см<sup>3</sup> (усредненные данные) и учитывая содержание никеля в сплаве никель-фосфор в пределах 92-93%, находим необходимое для покрытия количество металла:

$$4 \text{ мкм} \cdot 8,3 \text{ г/см}^3 \cdot 7 \text{ дм}^2 \cdot 0,93 : 100 = 2,16 \text{ г}$$

Раствор химического никелирования ЦКН-111 при разовом использовании позволяет выработку никеля из раствора почти до нуля (остаточная концентрация никеля 0,2-0,3 г/л). Готовый раствор содержит 7 г/л никеля по металлу, со-

ответственно для нанесения заданной толщины покрытия на вышеуказанную партию винтов необходимое количество готового раствора химического никелирования ЦКН-111 составит:

$$(2,16 + 0,3 \text{ г}) : 7 \text{ г/л} = 0,35 \text{ л.}$$

### Описание технологического процесса

Нанесение автокаталитического никелевого покрытия на мелкие детали происходит следующим образом:

1. В стаканы соответствующего партии размера помещаются растворы химического обезжиривания, травления (для соответствующего металла) и химического никелирования (ЦКН-111). Растворы нагреваются до необходимых температур на бане, плитке или любом другом нагревательном приборе.

2. Детали помещаются сначала в раствор химического обезжиривания, выдерживаются необходимое время, после чего раствор обезжиривания сливается в пустой стакан, а детали промываются проточной водой и заливаются раствором травления.

3. После травления раствор также сливается в освободившийся стакан, детали промываются сначала проточной, затем горячей (90-95°C) водой и заливаются раствором химического никелирования, нагретым до нужной температуры (90-95°C). Для обеспечения равномерного доступа раствора никелирования ко всем деталям необходимо периодически, примерно раз в 5 минут, раствор вместе с деталями переливать в свободный стакан.

4. По истечении 30-40 минут (предшествующий опыт показал, что за это время происходит полная выработка) выработанный раствор химического никелирования сливается, детали промываются проточной водой и высушиваются.

При такой организации технологического процесса можно проводить непрерывное нанесение покрытия на разнородные детали, не смешивая их: в то время как освободился раствор химического обезжиривания, поместить в него следующий вид деталей, и так по цепочке.

Опытно-промышленные испытания описанного технологического процесса, проведенные в условиях лаборатории РХТУ им. Д.И. Менделеева на различных деталях, показали следующие результаты (таблица 1).

### Выводы

Результаты опытных испытаний предложенного технологического процесса нанесения химического никеля на мелкие изделия в растворе композиции ЦКН-111 показали хорошую корреляцию между расчетными и практическими

Таблица 1. Параметры покрытия химическим никелем  
Table 1. Parameters of nickel plating process

Вид изделия, материал Objects to be plated	Кол-во изделий, шт. Number of parts	Суммарная площадь*, дм <sup>2</sup> Overable surface area, dm <sup>2</sup>	Расчетная толщина, мкм Desirable plate thickness, mkm	Измеренная толщина**, мкм Actual thickness, mkm	Содержание фосфора в сплаве***, % Phosphorous content in the alloy, %
Винт м1,5×20, сталь Screw, steel	500	7	4	4,2	7,3
Гайка м1,5×2, бронза БрБ Nut, bronze	1000	10	6	5,9	6,9
Крышка 10×10, мельхиор Cover, german silver	800	24	2,5	2,7	7,9
Шайба 4×6. Латунь Shim, brass	100	0,314	9	9,1	7,5
Винт м3×15, сталь Screw, steel	700	14,8	6	6,3	8,0
Штырь 0,5×20, бронза БрБ Pin, bronze	2000	6,3	2	2,2	7,7

\* - плотность загрузки раствора составляла от 20 до 35 дм<sup>2</sup>/л;

\*\* - толщина покрытия определялась весовым методом с помощью «образца-свидетеля»;

\*\*\* - содержание фосфора в покрытии (массовые проценты) определяли с помощью рентгено-флуоресцентного анализа (РФА).

значениями толщины покрытия. Процесс может быть рекомендован для никелирования малых серий изделий при их большом ассортименте.

Технологический процесс в настоящее время применяется для никелирования компонентов электронной техники - корпуса и крышки высокочастотных фильтров, изготавливаемых ООО «Радиокомп», г. Москва.

### Литература

1. Горбунова К.М. Физико-химические основы процесса химического никелирования, Наука, 1964 г.
2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И., Химическая металлизация пластмасс. 3-е издание, перераб. - Л.: Химия, 1985. - 144 с.
3. Скопинцев В.Д., Фирсова Т.Д., Винокуров Е.Г. Металлизированные углеродные и базальтовые ткани для экранирования электромагнитных излучений. Журнал прикладной химии. - Наука, отд. С.-Петербург, 2015 - Т. 88, №12, с. 28-32.

4. Зоткин В.В., Зайцев А.Г., Гаврилин Г.О., Архипов Е.А., Смирнов К.Н. Изучение процесса химического никелирования как стадии ENIG-процесса. Гальванотехника и обработка поверхности. - М., 2015 - Т. XXIII, № 1, с.47-50.

5. Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Осаждение химических покрытий никель-фосфор и никель-фосфор-медь из глицинатных растворов. Гальванотехника и обработка поверхности. - М., 2015 - Т. XXIII, № 3, с.40-46.

### References

1. Gorbunova K.M. Physico-chemical foundations of electroless nickel plating. Nauka, 1964.
2. Shalkauskas M.I., Vashkylis A.I. Electroless platings on polymers. L., Khimia, 1985. 144 p.
3. Scopintsev V.D., Firsova T.D., Vinokurov E.G. Metallized carbon and basalt cloth for the shielding of electromagnetic field. Zh. Prikl. Khimii. Nauka, S.-Petersburg, 2015. V.88, № 12, P. 28-32.

4. Zotkin V.V., Zaitsev A.G., Gavrilin G.O., Arkhipov E.A., Smirnov K.N. The study of electroless nickel plating as ENIG-process stage. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti, 2015, v. XXIII, No 1, P. 47-50.

5. Vinokurov E.G., Zhigunov F.N., Morgunov A.V., Scopintsev V.D. Effect of Temperature on the Kinetics of Electroless Nickel Plating from Glycinate Solutions. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti, 2015, v. XXIII, No 3, P. 40-46.

#### Сведения об авторах

**Смирнов Кирилл Николаевич** – главный технолог, к.т.н., ООО «Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б.Марфинская, 1-2, офис 8.

**Жирухин Денис Александрович** – ведущий технолог

**Архипов Евгений Андреевич** – генеральный директор. Тел. 8-495-978-9442; e-mail: npp-sem@yandex.ru

**Одинокова Ирина Вячеславовна** – к.т.н., доцент, кафедра Детали машин и теория меха-

низмов, МАДИ, Москва, Ленинградский проспект, 64; e-mail: odinokova\_iv@mail.ru

**Скопинцев Владимир Дмитриевич** – д.т.н., доцент, кафедра общей и биорганической химии, МГМСУ им. А.И. Евдокимова, Москва, ул. Делегатская, 20; e-mail: scopintsev@yandex.ru

#### Information about authors

**Smirnov Kirill N.** – Chief. Technologist; Cand.Sci., “NPP SEM.M” Co., 127427, Moscow, ul. B.Marfinskaya, 1-2, of. 8.

**Zhirukhin Denis A.** – Sen. Technologist

**Arkhipov Evgenii A.** – general director, e-mail: npp-sem@yandex.ru; tel.: +7 495 978 9442.

**Odinokova Irina V.** –Acc. Prof., Cand.Sci., Dept. Detail of machine and mechanisms; MADI, 125319, Moscow, Leningradskiy pr., 64; odinokova\_iv@mail.ru

**Scopintsev Vladimir D.** – Doc.of Sci., Acc. Prof. Dept. of bioorganic chemistry, MGMSU of A.I.Evdokimova, Moscow, ul. Delegatskaya, 20; scopintsev@yandex.ru

**ГРАНИТ-М**

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ  
ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ  
КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ 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

УДК 621.3.049.75:544.35

## **Определение термодинамических характеристик процессов травления печатных плат в водных растворах хлорной меди**

**Маркин Д.К., Бычков С.П., Боброва Ю.С.**

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана;  
105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д.5

**Ключевые слова:** термодинамика, химическое травление, медь, уравнение Аррениуса, активность компонентов раствора, константа равновесия, энергия активации, скорость реакции.

В статье приводится термодинамическое обоснование оптимальной температурной области проведения процесса травления посредством вывода температурной зависимости потенциала Гиббса рассматриваемого превращения. Показаны результаты экспериментального исследования процессов травления меди в водном растворе  $\text{CuCl}_2$  в рекомендуемой температурной зоне и её областях при наличии и отсутствие перемешивания, проанализированы полученные зависимости скоростей травления от температуры раствора и составлены расчетные модели. Приведена оценка энергетических параметров рассматриваемого результирующего превращения на основе экспериментальных данных в виде уравнения Аррениуса для расчета константы скорости и определения результирующей энергии активации совокупности химических превращений. Рассмотрены результаты исследования саморегенерации раствора травления на основе хлорида меди (II).

## **Determination of Thermodynamic Characteristics for the Etching Processes of PCBs in Aqueous Solutions of Cupric Chloride**

**Markin D.K., Bychkov S.P., Bobrova Ju.S.**

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, 2-ya Baumanskaya St., 5

**Key words:** thermodynamics, wet chemical etching, copper, Arrhenius equation, activity coefficient, equilibrium constant, activation energy, reaction rate

Equilibrium concentration of ions and kinetic characteristics of copper etching process in acid chloride solutions have been determined (Tables 1, 2; Figs. 1, 2) for an etching solution used in the manufacture of PCBs (Table 3). Etching was made in beaker (Fig 3) on the front and rear side of a specimen (Fig.4). Etching rate was determined at different temperatures (Fig.5) as well as the rate constant (Fig.6). Similar experiments have been made with etchant stored at different temperatures (Fig. 7).

### Введение

В настоящее время существует большое количество разнообразных типов конструкций печатных плат различной сложности, но все их объединяет наличие электропроводящих цепей, расположенных на/или в диэлектрическом материале.

В качестве материала проводников печатных плат в подавляющем большинстве случаев используется медь, которая либо аддитивным методом наносится на тонко металлизированный диэлектрик, либо по субтрактивной технологии локально удаляется с него [1-4]. В любом случае производство печатных плат как по субтрактивной, так и по аддитивной технологиям не позволяет избежать процесса химического травления меди при формировании проводников.

Процесс химического травления – это некая совокупность химических реакций. Средства для анализа полноты протекания, расчета равновесных состояний и определения скорости той или иной реакции разработаны в химической термодинамике. Целью настоящей работы является анализ совокупности химических процессов при травлении меди и определение оптимальных областей протекания реакций с использованием моделей химической термодинамики для обоснования параметров технологических режимов травления и повышения производительности процесса травления печатных плат.

### Методическая часть

Для исследования был выбран один из самых распространенных растворов травления для меди – водный раствор  $\text{CuCl}_2$ . Травление меди печатных плат в травильных растворах системы  $\text{CuCl}_2$  сопряжено с одновременным протеканием большого количества параллельных и последовательных процессов, которые укрупнено можно систематизировать в виде нескольких стадий.

Согласно монографии [5] основными реакциями, которые протекают во время травления в системе  $\text{CuCl}_2$ , являются следующие:

1.  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$ ;
2.  $\text{CuOH}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ ;
3.  $\text{CuCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ ;
4.  $\text{Cu} + \text{Cl}^- - e \rightarrow \text{CuCl}_{(\text{тв})}^-$ ;
5.  $\text{CuCl} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ ;
6.  $\text{CuCl}_3^- + \text{CuCl} + e \rightarrow 2\text{CuCl}_2^-$ ;
7.  $\text{CuCl}_3^- + \text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2^- + \text{Cl}^- = \{\text{Cu}(\text{CuCl}_2)\}^{2-}$ ;
8.  $2\text{CuCl}_2^- + \text{Ox} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{Red}$ .

Эти реакции описывают основные стадии процесса, к которым относятся: связывание меди, растворение пленки и регенерация раствора.

Расчет констант равновесия для рассматриваемых реакций был проведен по активностям компонентов. Активность компонентов раствора  $\alpha$  – эффективная концентрация компонентов с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора [6, С. 105-107]. Определяется она по следующей формуле:

$$\alpha = \gamma \cdot c, \quad (1)$$

Таблица 1. Распределительная диаграмма медно-хлоридных комплексов в растворе  
Table 1. The distribution diagram of copper-chloride complexes in concentrations

$C_{\text{Cl}^-}$ , моль/л; mol/l	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , моль/л; mol/l	$C_{\text{CuCl}^+}$ , моль/л; mol/l	$C_{\text{CuCl}_2^0}$ , моль/л; mol/l	$C_{\text{CuCl}_3^-}$ , моль/л; mol/l	$C_{\text{CuCl}_4^{2-}}$ , моль/л; mol/l
0,5	0,1484	0,2903	0,1742	0,0335	0,0019
0,7	0,1197	0,3361	0,2762	0,0803	0,0074
0,85	0,1040	0,3558	0,3558	0,1259	0,0124
1	0,0917	0,3668	0,4312	0,1812	0,0207
1,15	0,0813	0,3731	0,5036	0,2413	0,0320
1,35	0,0696	0,3733	0,5905	0,3336	0,0525
1,5	0,0562	0,3699	0,6509	0,4074	0,0718
2	0,0429	0,3453	0,8008	0,6680	0,1859
2,5	0,0329	0,3116	0,9220	0,9600	0,3065
3,2	0,0226	0,2739	1,0312	1,3760	0,5188
4	0,0161	0,2329	1,0884	1,8233	0,8554
6	0,0055	0,1419	1,5560	2,5278	1,7743

где  $\gamma$  – это коэффициент активности вещества или иона;  $c$  – концентрация этого вещества в данном растворе.

Активности для нейтральных веществ зависят только от их концентрации, а для заряженных частиц (ионов) – от их заряда и ионной силы раствора. Для определения ионной силы раствора  $I_c$  используют следующее выражение:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (2)$$

где  $z$  – заряд  $i$ -го иона,  $c$  – концентрация  $i$ -го иона. В зависимости от ионной силы для определения точных коэффициентов активности используют уравнения Дебая-Хюкеля (3,4) и Девиса (5):

$$\ln \gamma = -0,5 \cdot z^2 \sqrt{I_c} \quad (\text{при } I_c < 0,001) \quad (3)$$

$$\ln \left[ \gamma = \frac{-0,5 \cdot z^2 \sqrt{I_c}}{(1 + \sqrt{I_c})} \right] \quad (\text{при } I_c < 0,01) \quad (4)$$

$$\ln \left[ \gamma = \frac{-0,5 \cdot z^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + 0,1 \cdot z^2 \cdot I_c \right] \quad (\text{при } 0,05 < I_c < 1) \quad (5)$$

Водный раствор  $\text{CuCl}_2$  находится в жидком состоянии. Для исследования был выбран диапазон концентраций от 0,5 до 6 моль/л по отрицательным ионам хлора при температуре 298 К. При пересчете в концентрации, полагаем, что все хлор-ионы связываются в комплексы, т.е.

$$C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{CuCl}} + C_{\text{CuCl}_2} + C_{\text{CuCl}_3^-} + C_{\text{CuCl}_4^{2-}} \quad (6)$$

В таблице 1 представлено распределение по концентрациям медно-хлоридных комплексов в растворе.

Для определения констант равновесия в выбранном диапазоне концентраций и, тем самым, предпочтительных диапазонов концентраций используем данные из таблицы 1 для расчета по формуле (2) ионной силы раствора, отдельно для каждой концентрации ионов хлора. По полученным ионным силам раствора, используя формулы

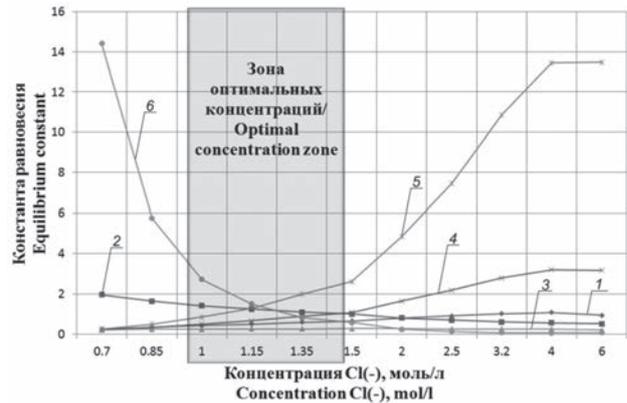


Рис. 1. Зависимости константы равновесия от концентрации ионов хлора для реакций

Fig. 1. Equilibrium constant dependence on the concentration of chloride ions for the reactions: 1. –  $\text{CuCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ ; 2. –  $\text{Cu} + \text{Cl}^- - e \rightarrow \text{CuCl}_{(\text{тв})}$ ; 3. –  $\text{CuCl} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ ; 4. –  $\text{CuCl}_3^- + \text{CuCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2$ ; 5. –  $\text{CuCl}_3^- + \text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{Cl}^-$ ; 6. –  $2\text{CuCl}_2 + \text{Ox} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{Red}$

Таблица 2. Активность участвующих в травлении частиц  
Table 2. The participating particles activity

$I_c$ , моль/л; mol/l	Коэфф. актив.; Activity coefficient		Активность, моль/л; Activity, mol/l						
	Одно- зар; Singly charged	Двузар; Double charged	$\alpha_{\text{Cl}^-}$	$\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$	$\alpha_{\text{CuCl}^+}$	$\alpha_{\text{CuCl}_2}$	$\alpha_{\text{CuCl}_3^-}$	$\alpha_{\text{CuCl}_4^{2-}}$	$\alpha_{\text{CuCl}_2^-}$
0,812	0,727	0,727	0,509	0,087	0,244	0,444	0,058	0,005	0,117
0,899	0,717	0,717	0,609	0,075	0,255	0,432	0,090	0,009	0,180
0,999	0,705	0,705	0,705	0,065	0,259	0,421	0,128	0,015	0,255
1,109	0,693	0,693	0,796	0,056	0,258	0,411	0,167	0,022	0,334
1,273	0,675	0,675	0,912	0,047	0,252	0,412	0,225	0,035	0,451
1,395	0,664	0,664	0,995	0,037	0,245	0,413	0,270	0,048	0,541
1,964	0,614	0,614	1,227	0,026	0,212	0,415	0,410	0,114	0,820
2,565	0,569	0,569	1,422	0,019	0,177	0,416	0,546	0,174	1,092
3,508	0,508	0,508	1,626	0,011	0,139	0,419	0,699	0,264	1,399
4,771	0,440	0,440	1,762	0,007	0,103	0,421	0,803	0,377	1,606
7,894	0,314	0,314	1,884	0,002	0,045	0,444	0,794	0,557	1,588

(3)–(5) рассчитываем коэффициенты активности для всех заряженных частиц (таблица 2).

Для расчета констант равновесия по активностям используем формулу

$$K_a = \prod a_i^{v_i}, \quad (7)$$

где  $v_i$  – стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции, представленный на рисунке 1.

По данным графика рекомендуемый диапазон концентраций ионов хлора при травлении составляет от 1 моль/л до 1,5 моль/л, что частично соответствует рекомендованному [5] диапазону от 0,8 моль/л до 1,2 моль/л концентрации ионов хлора.

Отношение констант равновесия для выбранной концентрации при изменении температуры определяется выражением

$$\ln\left(\frac{K_{a_1}}{K_{a_0}}\right) = \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (8)$$

где  $\Delta H_0$  – стандартная энтальпия;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_0$  – стандартная температура;  $T_1$  – расчетная температура;  $K_{a_0}$  – константа равновесия при стандартной темпера-

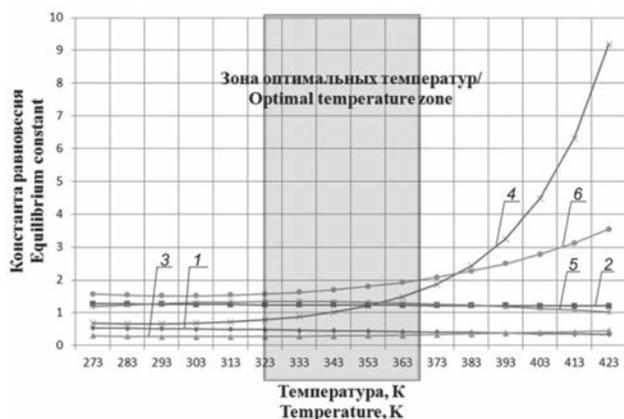


Рис. 2. Зависимости константы равновесия от температуры раствора для реакций

Fig. 2. Equilibrium constant dependence on the solution temperature for the reactions: 1. –  $\text{CuCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ ; 2. –  $\text{Cu} + \text{Cl}^- - e \rightarrow \text{CuCl}_{(\text{тв})}$ ; 3. –  $\text{CuCl} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ ; 4. –  $\text{CuCl}_3^- + \text{CuCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2$ ; 5. –  $\text{CuCl}_3^- + \text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{Cl}^-$ ; 6. –  $2\text{CuCl}_2 + \text{Ox} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{Red}$

туре;  $K_{a_1}$  – расчетная константа равновесия при температуре  $T_1$ . Расчеты при концентрации 1,15 моль/л проведены с учетом зависимостей молярных теплоемкостей от температуры в соответствии с выражением

$$C_p(T) = a + b \cdot T - c \cdot T^2 \quad (9)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – эмпирические коэффициенты.

Результаты расчетов зависимости констант равновесия от температуры представлены на рисунке 2.

Зависимости констант равновесия реакций от температуры раствора позволяют сделать вывод о том, что рекомендуемые температуры при травлении в водном растворе  $\text{CuCl}_2$  лежат от 323 К (50 °С) и выше.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результат протекания всей совокупности химических реакций можно представить как реализацию гетерофазного процесса перехода атомов меди с поверхности ПП в раствор в виде ионов двухвалентной меди



Наблюдения показывают, что эффективность данного процесса явным образом зависит от температуры его протекания. Кроме того, несомненно значимым является перемешивание раствора при травлении. В ходе экспериментов было исследовано влияние температуры раствора на основе хлорной меди на скорость травления меди в данном растворе.

Для каждой серии экспериментов подготавливали свежий раствор по соотношениям, представленным в таблице 3.

Далее раствор разделяли на три равные части, каждую из которых нагревали до определенной температуры (20 °С, 30–35 °С и 45–50 °С). По достижении заданной температуры проводили травление семи одинаковых образцов стеклотекстолита, покрытых медной фольгой с двух сторон. Размеры образца и схема травления представлены на рис.3. Образцы погружали одновременно, но доставали с разницей в одну минуту. Для предотвращения застывания раствора и продуктов реакции у поверхности образцов, в центре стакана проводили перемешивание раствора.

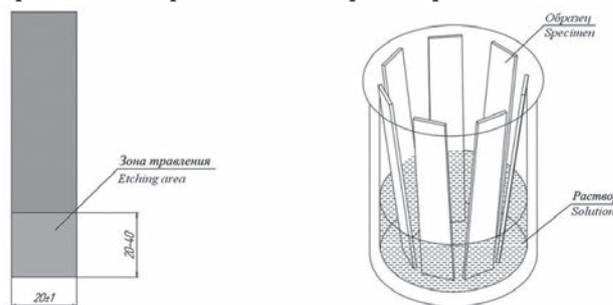


Рис. 3. Образец и схема опыта  
Fig. 3 Specimen and experiment scheme

Таблица 3. Состав раствора  
Table 3. The solution proportions

Наименование вещества; Compound	Масса, г; Mass, g	Концентрация, моль/л; Concentration, mol/l
Вода дистиллированная; Distilled water (H <sub>2</sub> O)	500	-
Хлорид меди 2-водный; Cupric chloride (CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	86	1
Хлорид натрия; Sodium chloride (NaCl)	72,5	2,5
Соляная кислота; Hydrochloric acid (HCl)	9	0,5

Результатом данного опыта было изменение массы образца. В ходе проведения экспериментов было замечено, что стороны образца травятся не одинаково, как показано на рис. 4.

Так как определить и учесть факторы, влияющие на травление обращенной к стенке стороны достаточно трудно, то было принято решение о проведении дальнейших опытов на образцах с одним слоем меди. При этом было принято допущение, что образцы травятся равномерно на протяжении всего времени травления.

Результаты экспериментов представлены на рис.5.

По данным результатам были рассчитаны константы скорости химической реакции для превращения Cu → Cu<sup>+2</sup>, по формуле:

$$k = \frac{M_0 - M}{t \cdot \Sigma S}, \quad (13)$$

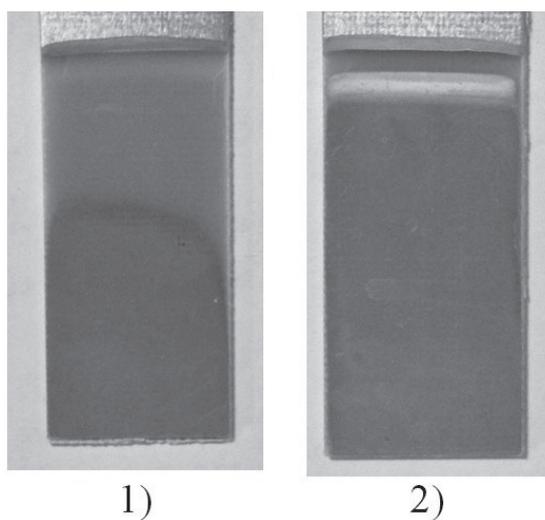


Рис. 4. Стороны образца:  
1) обращенная в раствор, 2) обращенная к стенке  
Fig. 4. Specimen side:  
1) facing solution, 2) facing wall

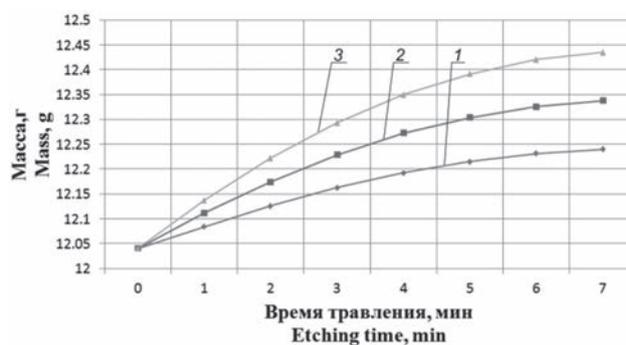


Рис. 5. Изменение массы растворившейся меди в процессе травления для температурных диапазонов:  
1. – 20 °C, 2. – 30-35 °C, 3. – 45-50 °C

Fig. 5. Amount of dissolved copper mass in solution during etching process for temperature ranges:  
1. – 20 °C, 2. – 30-35 °C, 3. – 45-50 °C

где –  $M_0$  – начальная масса меди в растворе.

Используя для искомой зависимости форму уравнения Аррениуса

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}}$$

определяем энергию активации и множитель для данного превращения в опытах с перемешиванием с использованием полученных результатов. По результатам расчетов энергия активации  $E_a = 22,06$  кДж/моль, величина предэкспоненциального множителя  $A = -0,17$ .

После этого были проведены опыты по той же схеме, но без перемешивания раствора, затем произведены аналогичные расчеты. По результатам расчетов энергия активации  $E_a = 29,2$  кДж/моль, величина предэкспоненциального множителя  $A = -1,75$ . Таким образом, при отсутствии перемешивания среднее значение результирующей энергии активации процесса превращения возросло с 22 до 29 кДж/моль. Значение предэкспоненциального множителя возросло с 0,17 до 1,77.

В ходе проведения экспериментов были проведены исследования по определению способности раствора к саморегенерации посредством последовательного травления в отработавшем ранее растворе одинаковых заготовок. При этом учитывалась масса меди в растворе на предыдущих этапах.

Раствор, который уже использовался для травления и хранился в герметичной емкости в недоступном для солнечных лучей месте, разделяли на две равные части. Одну часть раствора нагревали до 45–50 °С. После чего в каждую часть раствора поочередно погружали 3 образца на 2 минуты. Способность к регенерации оценивалась через расчет константы скорости по убыли массы образцов в граммах.

По расчетам построены графики изменения константы скорости процесса превращения  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2}$  от массы растворившейся меди в растворе (рис. 6) и времени между опытами (рис. 7).

На графике изменения константы скорости процесса от массы меди (рис. 6) в растворе ярко выраженной зависимости не прослеживается. Возможно, это объясняется тем что процесс зависит больше не от количества меди, а от того в каких комплексах она связана.

На основании графика изменения константы скорости от времени жизни раствора (рис. 7) можно сделать ряд выводов. При работе с нагретым раствором важно время между процессами травления: чем оно меньше, тем лучше регенерируется раствор. Если же раствор не нагревается, то важно его время жизни: чем дольше используется раствор, тем хуже его качество (уменьшают-



Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции от массы меди перешедшей в раствор:

1. – без нагрева раствора, 2. – с нагревом до 40–45 °С

Fig. 6. Rate constant dependence on the amount of dissolved copper:

1. – without heating, 2. – with heating up to 40–45 °С

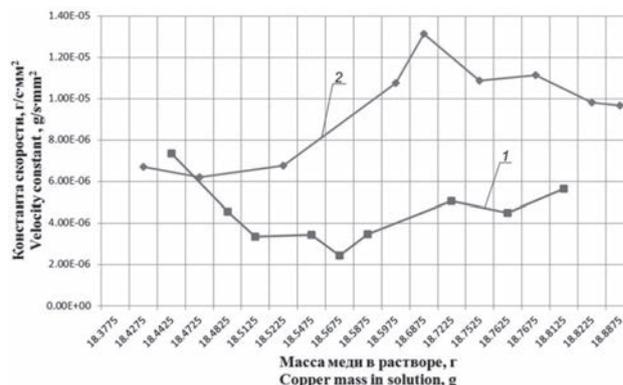


Рис. 7. Зависимость константы скорости реакции от массы меди перешедшей в раствор:

1. – без нагрева раствора, 2. – с нагревом до 40–45 °С

Fig. 6. Rate constant dependence on the amount of dissolved copper:

1. – without heating, 2. – with heating up to 40–45 °С

ся скорость травления и емкость раствора по меди), однако при долгом отстаивании он ненадолго способен восстановить свои свойства.

### Закключение

Расчетные значения температур при травлении в водном растворе хлорной меди (II), сопровождающиеся повышением скорости травления, составляют от 323 К (50 °С) и более. Использование на практике растворов, нагретых в интервале температур 45–50 °С (но не выше), во многом связано с ограниченной термостойкостью конструкционных пластиков, как заготовок печатных плат, так и элементов конструкции оборудования. Также существенным фактором, ограничивающим нагрев водных растворов до температур близких 90–100 °С, является интенсивное испарение воды, которое, в свою очередь, влияет на выход за пределы рекомендуемого диапазона концентраций ионов хлора в растворе.

По результатам расчетов оптимальная начальная концентрация ионов хлора составляет от 1 до 1,5 моль/л, что совпадает с экспериментально найденным диапазоном в [5].

Энергия активации для процесса травления в растворе на основе  $\text{CuCl}_2$  при отсутствии перемешивания на 7 кДж/моль выше, чем с перемешиванием. Согласно [7] это может свидетельствовать о наличии предшествующей диффузионной стадии.

Значение предэкспоненциального множителя увеличивается при отсутствии перемешивания с 0,17 до 1,75 г/(с·мм<sup>2</sup>), что также может говорить о наличии диффузионной стадии.

При нагреве лучшие травильные свойства проявляет раствор, используемый по назначению более часто (с меньшими временными интервалами между травлением). Раствор, используемый при температурах близких к  $21 \pm 1$  °С, лучше сохраняет свои травильные свойства при более редком использовании.

### Литература

1. Лейтес И., Баева О. Получение прецизионного рисунка в тентинг-процессе // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. 2006. №5. С. 1-3.
2. Лейтес И. Травление проводящего рисунка современных многослойных печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2014. № 7. С. 60-63.
3. Шкундина С. Анизотропное травление печатных плат // Печатный монтаж. 2011. №6. С. 158-168.
4. Технологии в производстве электроники. Часть 2. Справочник по производству печатных плат / Под ред. П. Семенова. – М.: ООО «Группа ИДТ», 2007. – С. 322-331.
5. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Егорова Л.М. и др. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов: Монография. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – 230 с.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебное пособие. – 4-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с.
7. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 102 с.

### References

1. Lejtes I., Baeva O. Obtaining high-resolution PCBs during tenting process. *Proizvodstvoelektroniki: tekhnologii, oborudovanie, materialy* [Electronics manufacturing: technologies, equipment and materials]. 2006.N. 5.P. 1-3 (in Russian).
2. Lejtes I. Etching a conductive pattern in modern multi-layer PCBs. *Tekhnologii v ehlektronnojpromyshlennosti = Technologies in Electronic Industry*. 2014.N. 7.P. 60-63 (in Russian).

3. Shkundina S. Anisotropic Etching in PCBs. *PecatniyMontazh = Printed Circuits Assembly*. 2011.N. 6.P. 158-168 (in Russian).
4. Semenov P. (ed.) *Tekhnologii v proizvodstveelektroniki. Chast 2. Spravochni koproizvodstvupечатnyh plat* [Technologies in the electronics industry. Part 2. Handbook of printed circuit boards industry.]. Moscow, ITD Group. 2007.P. 322-331 (in Russian).
5. Khabotova E.B., Larin V.I., Egorova L.M. and etc. *Khimicheskoye rastvoreniye medi I yeye splavov v rastvorakh razlichnogo sostava I optimizatsiya tekhnologicheskikh protsessov travleniya metallov* [Chemical dissolution of copper and its alloys in solutions of various composition and optimization of technological processes of metal etching], Kharkov, KhNAHU. 2008. 230 p. (in Russian).
6. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry], 4th ed. Moscow, Higher School. 2001. 528 p. (in Russian).
7. Dyachenko A.N., Shagalov V.V. *Khimicheskaya kinetika geterogennykh protsessov* [Chemical kinetics of heterogeneous processes], Tomsk, Publishing house of Tomsk Polytechnic University. 2014. 102 p. (in Russian).

### Сведения об авторах

**Маркин Даниил Константинович** - магистрант, кафедра «Электронные технологии в машиностроении», Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д.5; e-mail: omo.markin@yandex.ru

**Бычков Сергей Павлович** - старший преподаватель; тел.: 8-916-687-96-49; e-mail: bychkov@bmstu.ru

**Боброва Юлия Сергеевна** - ассистент, тел.: 8-926-180-98-13; e-mail: ju.s.bobrova@bmstu.ru

### Information about authors

**Daniil K. Markin** – Undergraduate; Dept. of Electronic Technologies in Mechanical Engineering; Bauman Moscow State Technical University, Russia, 105005, Moscow, 2-ya Baumanskayast., 5; e-mail: omo.markin@yandex.ru

**Sergey P. Bychkov** - Senior Lecturer; e-mail: bychkov@bmstu.ru

**Julia S. Bobrova** – Assistant; e-mail: ju.s.bobrova@bmstu.ru

# CRS

INDUSTRIAL POWER EQUIPMENT



- Реверс полярности
- Импульсный режим (PED)
- Программируемое изменение режима работы
- Функциональный встроенный или выносной пульт управления

— Гарантия 2 года —

- > Точность управления и высокая стабильность выходных параметров
- > Независимая стабилизация по току или напряжению
- > Низкая пульсация выходного тока (1%)
- > Высокая эффективность (КПД 92%)
- > Минимальное время отклика (1 мс.)
- > Высокий коэффициент мощности (0,95)
- > Модульная архитектура
- > Защищенность
- > Компактность



Серия Quasar – это современные выпрямители, разработанные для использования в гальванике, в процессах электрохимического извлечения металлов или очистки воды. Применение техники широтно-импульсной модуляции и IGBT транзисторов обеспечивает более высокую эффективность и производительность, а также компактность и сниженный вес по сравнению с обычными выпрямителями. 20-летний опыт компании CRS – лидера европейского рынка промышленных выпрямителей – гарантирует надежность работы, простоту управления и удобство обслуживания оборудования. Модульная архитектура, широкая линейка выходных параметров и увеличенный гарантийный срок позволяют оптимизировать затраты и снизить себестоимость продукции.

ХАРАКТЕРИСТИКИ		Q100	Q300	Q500
Входные параметры		3 × 400 В ± 10%, 50 – 60 Гц		
Номинальные выходные параметры	Напряжение, В	5, 10, 12, 16, 20, 25, 30, 50, 60, 100, 160	10, 12, 16, 20, 25, 30, 50, 60, 80, 90, 100, 130, 160, 250, 360, 400	5, 10, 12, 16, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 130, 150, 160, 200, 235, 250, 360, 400, 450
	Ток, А	10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 450, 500	25, 30, 40, 50, 75, 80, 90, 120, 140, 150, 210, 240, 250, 280, 300, 400, 420, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1800	100, 154, 200, 264, 300, 360, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 11250, 12000, 13500, 15000, 15750, 18000
Диапазон регулирования	2 – 100% от номинального значения тока 5 – 100% от номинального значения напряжения			
Стабильность	99% во всем диапазоне регулирования			
Интерфейсы и протоколы	RS232, RS 485, Ethernet / Modbus-RTU, Profibus DP, Modbus/TCP, Profinet, EthernetIP			

От единичного модуля в 10 А—50 А...



...до силового агрегата в 32 000 А!



**Galvex**

ООО «ГАЛЬВЭКС» — эксклюзивный поставщик промышленного силового оборудования  
CRS S.r.l в России [www.galvex.ru](http://www.galvex.ru), Тел. 8 (495) 108 0727, [sales@galvex.ru](mailto:sales@galvex.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:

- 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)
- кадмирование бесцианистое
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфатных электролитов
- никелирование химическое блестящее
- хромирование
- свинцевание
- 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
- адгезионное оксидно-титановое покрытие под ЛКП



**ЦКН**

зарегистрированный товарный знак  
Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"

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>



### 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-оловоцинк 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 компаний, 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

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО "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.1,2,3 «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 80 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.zaobmt.com](http://www.zaobmt.com)

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Добавки для гальваники  
LIKONDA, КЕММИКС
- Выпрямительные агрегаты  
FlexKraft с пультами ДУ
- Фильтровальные установки  
Mefiag
- Электронагреватели  
SCANDYMET
- Проектирование и изготовление  
оснастки для гальваники
- Изоляция подвесочных  
приспособлений



Тел.: (831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62

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

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

**TAGAT.RU**



Современный модернизированный комплекс  
АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица. 2016-2017 г.

АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица: единственное в стране специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий и систем очистки сточных вод от гальваносточков.

С февраля 2012 года АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица входит в группу компаний «АРТИ».

**Гальваническое оборудование  
любой сложности  
«под ключ»**



**1 ПЛАНИРОВАНИЕ**

**2 ПРОЕКТИРОВАНИЕ**

**3 ПРОИЗВОДСТВО**

**4 РЕЗУЛЬТАТ**

**5 ПОДДЕРЖКА**

### АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица предлагает :

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалынные подвесочные, конвейерного типа
- Комплексы для очистки сточных вод гальванического производства
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме
- Установки 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



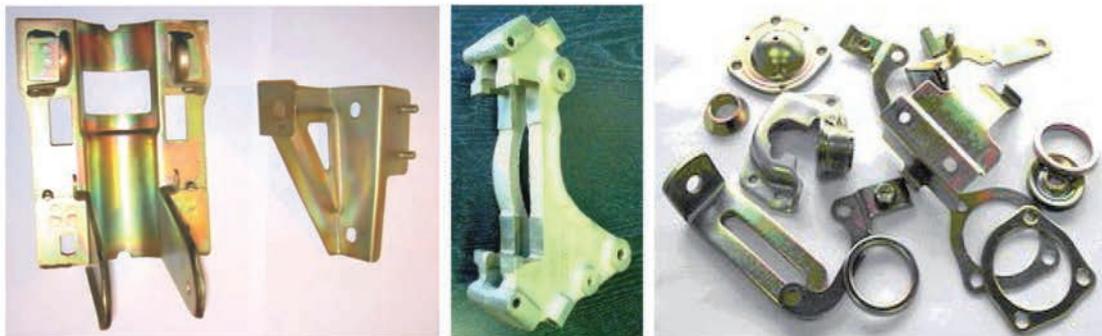
392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21  
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 53 25 03;  
Факс: +7 (4752) 45 04 15  
115088, Россия, г. Москва,  
ул. Шарикоподшипниковская, д.13, ст.2  
Тел.: +7 (495) 797 85 67, +7 (495) 797 85 68  
Факс: +7 (495) 642 05 78  
www.tagat.ru office@tagat.ru

## ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ,  
ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ,  
ХРОМИТИРОВАНИЕ без Cr(VI)

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



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

### Наша продукция:

Блескообразующие композиции **НТЦ-Р** для щелочного цинкования,

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

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

Композиции **Хромит-1А и Хромит-2А** для бесцветного и радужного пассивирования (хромирования) цинковых покрытий, не содержит Cr(VI);

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

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

**Фирма «АРБАТ» производит более 30 химических продуктов для машиностроения**

### Наши партнеры:

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



Сделано в России

РТС  RTS  
инжиниринг



- ✓ Разработка и производство современных гальванических линий по европейским стандартам;
- ✓ Комплексное оснащение гальванических производств;
- ✓ Поставка отдельных единиц оборудования;
- ✓ Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;
- ✓ Модернизация гальванических линий;



Сертификат ISO 9001

Декларация соответствия  
Таможенного союза

Свидетельство СРО

ООО «РТС Инжиниринг»

107076, Москва, ул. Атарбекова 4 • Тел.: +7(495) 964-47-48 • Факс: +7 (495) 964-47-39  
e-mail: main@rts-engineering.ru • <http://www.rts-engineering.ru>

## ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПОДГОТОВКИ ПЕРЕД ОКРАШИВАНИЕМ ОТ ООО «СОНИС»

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ
- НИКЕЛИРОВАНИЕ
- ХРОМИРОВАНИЕ
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

Мы помогаем цеховым  
технологам находить  
оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки  
для цинкования

**Качество выше – затраты ниже!**

«Колцинк АЦФ-2»	«Колсид АР-НТ»
<b>Бесцианистый щелочной</b>	<b>Аммонийно-хлоридный</b>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Высокая рассеивающая способность- процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий</li> <li>2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без "пузырей" осаждаются в широком диапазоне параметров</li> <li>3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше</li> <li>4. Покрытия пластичные – выдерживают ударные нагрузки, развальцовки, изгибы и т.д.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. При разогреве электролита до 55 °С и выше качество покрытий сохраняется</li> <li>2. Электролит пенится мало</li> <li>3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках</li> <li>4. Покрытия получаются без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хромированию</li> <li>5. Шелушение покрытий отсутствует до значительных толщин (25 мкм и выше)</li> <li>6. Работает при высоком содержании железа в ванне</li> </ol>



Начиная с 1995 года, более 500 предприятий России и стран СНГ перешли на цинкование с добавками от **ООО «СОНИС»**

Ждём Ваших обращений!

Тел.: (495) 545-76-24

517-46-51

info@sonis-co.ru

[www.ooo-sonis.rf](http://www.ooo-sonis.rf)

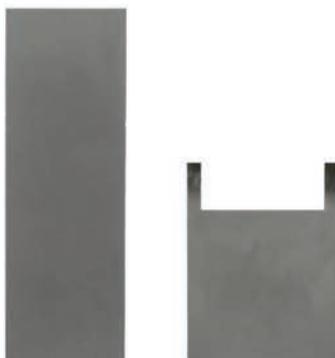
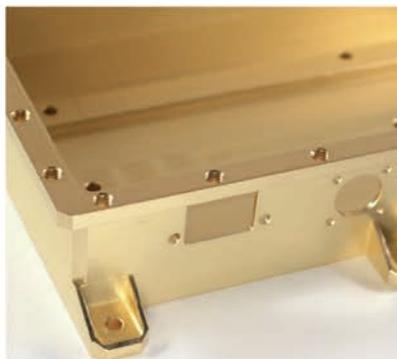


## Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

### Технологии и оборудование для гальванических производств

#### Химические продукты от Российского производителя

- подготовка поверхности
- добавки для гальванических процессов
  - цинкование
  - меднение
  - никелирование
  - оловянирование
  - хромирование и пр.
- обработка алюминия и его сплавов
- электролиты золочения и серебрения
- лаковые покрытия (катафорез)
- травление, активация и электрополирование
- временная консервация и пассивация деталей



#### Услуги

- внедрение технологических процессов
- нанесение серебра, золота и его сплавов
- изготовление платинированных титановых анодов
- химический анализ гальванических растворов



#### Гальваническое оборудование

- фильтровальные установки Мефиаг
- фильтровальные материалы
- химически стойкие насосы
- выпрямители ФлексКрафт
- пластиковые теплообменники Калорпласт
- ячейки Хулла

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»

Тел./факс: (495) 955-45-54, 955-40-33, 954-86-61

Электронная почта: [info@ecomet.ru](mailto:info@ecomet.ru) • Интернет: [www.ecomet.ru](http://www.ecomet.ru) или [ecomet.ru](http://ecomet.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



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



ООО «НАВИКОМ» представляет

программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»



Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» позволяет осуществлять управление выпрямительными агрегатами «ПУЛЬСАР» с удаленного персонального или промышленного компьютера.

**Функциональные возможности:**

- Сбор, отображение и хранение (архивирование и выгрузка) данных о работе агрегата выпрямительного (АВ), в том числе следующих параметров:
  - ✓ Ток
  - ✓ Напряжение
  - ✓ Полярность
  - ✓ Время
  - ✓ Режим работы (ручной/по программе)
- Управление параметрами работы:
  - ✓ Ток
  - ✓ Напряжение
  - ✓ Полярность
  - ✓ Запуск/останов
  - ✓ Запуск программы
- Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
- Протоколирование выбранных пользователем параметров АВ.
- Ведение архива протоколов (хранение, визуализация, экспорт в файл, вывод на печать).
- Работа с диагностическими данными (сбор, хранение, визуализация, экспорт в файл для целей удаленной диагностики, импорт из файла).
- Возможность управления несколькими АВ одновременно.
- Несколько уровней пользователей: оператор, технолог, администратор; управление доступом к функциональным блокам программы.



**Способы коммуникации:**

- Подключение к АВ по выбору пользователя:
  - RS-485
  - TCP/IP
- Подключение к нескольким агрегатам (в том числе входящим в состав выпрямительного комплекса).

**Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» имеет демонстрационную и лицензированную версии!**

Доступность полного функционала программы определяется наличием в файле-лицензии серийного номера агрегата (модуля управления). Вы можете приобрести ПО и лицензии как для управления одним выпрямителем, так и несколькими выпрямителями.

**Уровни доступа пользователей**

Функционал	Демо-версия	Лицензированная версия		
		Оператор	Технолог	Администратор
Редактирование списка выпрямителей	+	-	-	+
Редактирование списка пользователей	-	-	-	+
Просмотр данных с выпрямителей	+	+	+	+
Просмотр данных с силовых блоков	-	-	-	+
Выгрузка накопленных данных в файл во внутреннем формате программы	+	+	+	+
Выгрузка накопленных данных в файл в форматах txt/dbf/xls	-	+	+	+
Прямое управление выпрямителями	-	+	+	+
Управление запуском программ	-	+	+	+
Редактирование программ	-	-	+	+
Изменение настроек выпрямителя	-	-	-	+

Заказать программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» возможно, указав данную потребность при заполнении опросного листа или обратившись в ООО «Навиком» по тел./факсе: (4852) 74-11-21, 74-15-67 или на e-mail: [commerce@navicom.org](mailto:commerce@navicom.org).

Получить информацию о возможностях программного обеспечения, ознакомиться с интерфейсом программы, скачать демо-версию ПО «СМАРТ-Контроль» и «Краткие рекомендации по настройке ПО «СМАРТ-Контроль» Вы можете в соответствующем разделе сайта нашей компании <http://www.navicom.org/>.

УДК 66.087.97.621.35

## **Модифицированный процесс электрохимической регенерации хроматных растворов пассивирования кадмия**

**Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Филатова Е.А.,  
Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Волков М.А.**

РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл. д.9

**Ключевые слова:** кадмирование, электромембранный процесс, регенерация, раствор пассивирования кадмия.

Предлагается новый вариант процесса электромембранной регенерации хроматных растворов пассивирования кадмиевых покрытий в трехкамерном электролизере с катионообменной и анионообменной мембранами. Процесс проводится в два этапа. На первом катод находится в катодной камере, отделенной от промежуточной камеры анионообменной мембраной, а ионы кадмия и трехвалентного хрома мигрируют через катионообменную мембрану в промежуточную камеру. Во время второго этапа катод находится в промежуточной камере и на нем осаждается компактный осадок кадмия.

## **Modified Process for the Electrochemical Regeneration of Cadmium Passivating Solutions**

**Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Filatova E.A.,  
Kuznetsov V.V., Telejkina A.V., Volkov M.A.**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,  
125047, Miusskaya str., 9

**Keywords:** cadmium plating, electromembrane process, regeneration, cadmium passivating solution

New version of the electrochemical regeneration of chromate-based cadmium passivating solutions has been proposed and tested experimentally. Three-chamber cell is used for the regeneration. Passivating solution is contained in the anode compartment. Electrolysis is performed in two stages. In the first one the cathode is placed into the cathode compartment separated by the anion-exchange membrane from the intermediate compartment. In the second stage the cathode is transferred into the intermediate compartment separated from the anode compartment by the cation exchange membrane. Cadmium ions accumulated in the intermediate compartment in the first stage are discharged at the cathode during the second stage forming a compact cadmium layer on its surface. Most of trivalent chromium ions transferred from the anolyte are accumulated in the intermediate compartment in the first stage of the process (Figs. 1 & 2) and are returned periodically into the anolyte as chromium (III) hydroxide.

Регенерация хроматных растворов пассивирования цинковых покрытий с помощью электромембранного процесса нашла применение на многих предприятиях России и других стран [1-6]. Однако, в большинстве работ, связанных с рекуперацией кадмия из технологических растворов и различных отходов, используются другие методы извлечения кадмия в форме различных соединений или металла (осаждение, сорбция, экстракция, коагуляция и др. [7-32]) Лишь в последнее время разработан электромембранный процесс регенерации хроматных растворов пассивирования кадмиевых покрытий [7,8] [33,34]. При регенерации хроматных растворов пассивирования цинка в католите поддерживается низкое значение pH и происходит накопление сульфата цинка, а на катоде идут процессы выделения водорода и восстановления ионов трехвалентного хрома в двухвалентный хром. При более высоких значениях pH на катоде начинается быстрый рост цинковых дендритов, и если их не удалять своевременно, то они прорастают сквозь мембрану, образуя в ней отверстия. Поэтому на всех промышленных предприятиях, где эксплуатируется этот процесс, католит содержит достаточное количество свободной серной кислоты, чтобы не происходил разряд ионов цинка на катоде (pH < 1-2).

Следует отметить, что чрезмерного накопления сульфата цинка в католите и его кристаллизации не происходит, так как во время электролиза идет параллельный процесс увеличения объема католита в результате переноса воды через мембрану из анолита в католит. Помимо ионов цинка в католите накапливаются ионы двухвалентного хрома, образующиеся в результате восстановления на катоде ионов трехвалентного хрома, переносимых из анолита. Таким образом, возникает проблема утилизации избыточных объемов католита. К сожалению, на промышленных предприятиях, имеющих установки регенерации растворов пассивирования, эти избыточные объемы не утилизируют, а обезвреживают реагентным методом.

Подобная схема не может быть использована при регенерации растворов пассивирования кадмия, так как в процессе электролиза ионы кадмия, перешедшие через мембрану из анолита в католит, разряжаются на катоде даже при низких значениях pH католита. При этом их разряд происходит в режиме предельного диффузионного тока, так как катодная плотность тока на 1,5-2 порядка выше, чем скорость переноса ионов кадмия из анолита в католит. Причиной этого является высокая кислотность хроматных растворов пассивирования кадмия, обуславливающая высокие значения числа переноса ионов водорода

через мембрану и, соответственно, низкие числа переноса катионов металлов: кадмия и трехвалентного хрома. В отличие от быстро растущих одиночных цинковых дендритов кадмий образует порошкообразный осадок на всей поверхности катода, толщина которого лишь несколько выше на краях. Таким образом, проблема повреждения мембраны в данном случае отсутствует, но необходимо отметить, что значительная часть осадка кадмия осыпается и растворяется в католите. Утилизация избыточных объемов католита реагентным методом нежелательна, так как при ее применении образуются твердые отходы, содержащие соединения кадмия и хрома.

В данной работе была экспериментально проверена возможность устранения образования твердых или жидких отходов, содержащих соединения кадмия и хрома, путем создания замкнутого цикла, включающего, кроме стадии регенерации раствора пассивирования, дополнительную стадию рекуперации основной части ионов кадмия, перенесенных в католит, в форме компактного металлического осадка и стадию извлечения ионов трехвалентного хрома, а также остатка ионов кадмия в форме гидроксидов, возвращаемых в регенерируемый раствор пассивирования.

#### **Методика эксперимента**

Для проведения экспериментов был выбран раствор пассивирования кадмиевых покрытий, используемый на ряде промышленных предприятий России:

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  10 г/л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 г/л,  $\text{HNO}_3$  10 г/л.

Регенерацию проводили в трехкамерной ячейке. Промежуточная камера была отделена от анодной камеры мембраной МК40Л, а от катодной камеры – мембраной МА41ИЛ. Перед началом каждого опыта в анодную камеру помещали 300 мл раствора пассивирования, уже находившегося в эксплуатации, а в промежуточную и катодную камеры – по 300 мл раствора серной кислоты с концентрацией 20 г/л. Анодом служила пластинка из платинированного ниобия, катодом – пластинка из нержавеющей стали. В процессе электролиза периодически контролировали pH растворов в промежуточной и катодной камерах, при необходимости добавляли серную кислоту, не допуская повышения pH выше 2.

Электролиз проводили в две стадии. Во время первой стадии катод из нержавеющей стали находился в катодной камере, а во второй стадии – в промежуточной. По окончании второй стадии к раствору из промежуточной камеры добавляли карбонат натрия до pH 9-10, после чего выпавший осадок гидроксидов хрома (III) и кадмия отфильтровывали и растворяли в анолите.

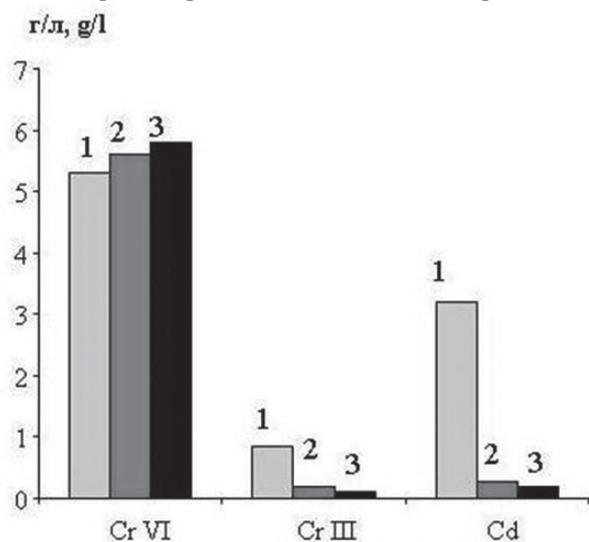
### Результаты и их обсуждение

Первый этап электролиза проводили при анодной и катодной плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$ . Через растворы было пропущено  $40 \text{ Ач/л}$ . Во втором этапе пропущено  $2 \text{ Ач/л}$  электричества при анодной и катодной плотностях тока  $0,2 \text{ А/дм}^2$ .

По окончании второго этапа на катоде сформировался компактный осадок кадмия без дендритов с массой  $0,8 \text{ г}$ . Данные о составе анолита и раствора в промежуточной камере приведены на рис. 1 и 2.

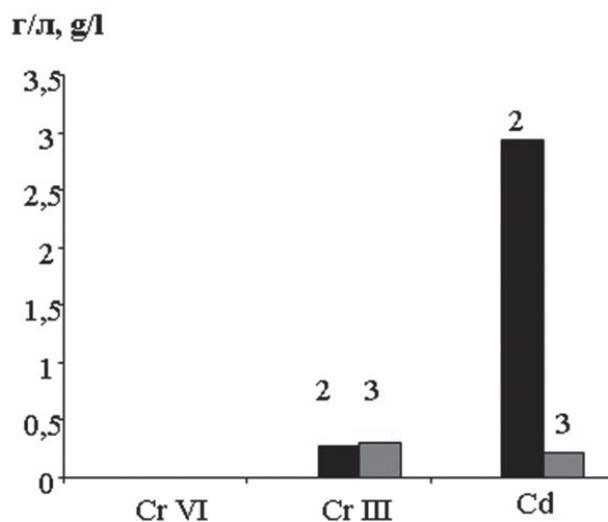
Как видно из рисунка 1, к концу первого этапа большая часть ионов кадмия, содержащихся в анолите, перешла в промежуточную камеру, а на втором этапе разрядилась на катоде. В ходе первого и второго этапов часть ионов трехвалентного хрома перешла из анолита в промежуточную камеру, а часть окислилась на аноде до шестивалентного состояния. Однако необходимо иметь в виду, что рост концентрации ионов хромата в анолите не вполне отражает количественную сторону этих процессов ввиду переноса воды из анолита в промежуточную камеру, а также потерь анолита в виде аэрозоля.

Данные о составе раствора в промежуточной камере, приведенные на рис. 2, показывают, что к концу первого этапа большая часть ионов кадмия перешла из анодной камеры в промежуточную и к концу второго этапа разрядилась на катоде. Неразрядившиеся ионы кадмия образовали смешанный осадок гидроксидов кадмия и хрома после добавления к раствору из промежуточной камеры карбоната натрия до рН 9-10. Для создания практически



**Рис. 1.** Изменение состава анолита в процессе регенерации; 1 – исходный раствор, 2 – конец первого этапа, 3 – конец второго этапа

**Fig. 1.** Changes in the composition of the anolyte in the course of the regeneration process; 1, initial solution; 2, solution by the end of the first stage; 3, solution by the end of the second stage



**Рис. 2.** Изменение состава раствора в промежуточной камере в ходе регенерации. 1 – исходный раствор, 2 – конец первого этапа, 3 – конец второго этапа

**Fig. 2.** Changes in the composition of the solution in the intermediate compartment in the course of the regeneration process; 2, by the end of the first stage; 3, by the end of the second stage

безотходного замкнутого технологического цикла этот осадок целесообразно растворить в анолите перед проведением следующего цикла регенерации раствора пассивирования.

После проведения одного цикла регенерации катионный состав католита почти не изменился, так как мембрана МА41ИЛ, по-видимому, эффективно подавляет перенос катионов кадмия и хрома (III). Их рекуперация из католита добавлением карбоната натрия, очевидно, окажется целесообразной после проведения нескольких циклов регенерации.

### Заключение

Из результатов данной работы, следует, что операцию пассивирования кадмиевых покрытий в хроматных растворах вполне возможно проводить без образования жидких или твердых отходов, содержащих соединения кадмия и хрома. Однако это утверждение не относится к последующей промывке. Промывку целесообразно проводить в два этапа – сначала в ванне с непроточной водой (ванне улавливания) с погружным электрохимическим модулем, а затем в ванне с проточной водой.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-4783.2018.1

### Литература References

1. Kruglikov S.S. The Use of Electrochemical Modules (IEMs) in Plating Industry. Proc. NASF

- SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, USA. 18-21 Sept. 2006, P. 432-435.
2. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. Т. 25. № 3. С. 37-40. [Kruglikov S.S., Telezhkina A.V., Kapustin E.S., Kravchenko D.V. Anode Materials for The Operation in Chromate-Nitrate Solutions // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2017, No 3, p. 37-40.]
3. Yurchuk T.Y., Bergmann H., Kruglikov S.S. Verfahren der elektrochemischen Umweltschutztechnik am Beispiel der Regenerierung chromathaltiger Baeder der Galvanotechnik // *Chemie-Ingenieur-Technik*. 1997. V. 69. № 9. P. 43-44.
4. Bergmann H., Yurchuk T.Y., Kruglikov S.S. Die Elektrochemische Regenerierung von Lösungen zur Passivierung von Zink und Zinklegierungen // *Galvanotechnik*. 1997. Bd. 88. № 12. С. 3964-3971
5. Yurchuk T.Y., Bergmann H., Kruglikov S.S. Regenerierungsverfahren für chromathige Electrolyte in der Oberflächentechnik, Postervortrag zur fachkongress "Energie und Umwelt'97", Chemnitz, 1997
6. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S. Operation of passivation solutions without periodic dumping. Industrial experience. Proceeding, NASF, SUR/FIN'2011, 14-17 June, Rosemont, Il, USA, p.837-844
7. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Brodski V.A. et al. / The use of immersed electrochemical modules in plating shops for the regeneration of process solutions and purification of water in reclaim tanks // *Galvanotechnik*. - 2018. - Vol. 109, no. 2. - P. 246-252.
8. Saljoughi E., Mousavi S.M. Preparation and characterization of novel polysulfone membranes for the removal of cadmium from contaminated water // *Sep. Purif. Technol.* - 2012. - Vol. 90. - P. 22-30.
9. Marder L., Bernardes A.M., Ferreira J.Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system // *Sep. Purif. Technol.* - Vol. 37. - 2004. P.247-255.
10. Allieux F.M., Kapruwan P., Milne N., Kong L., Fattacioli J., Chen Y., Dumez L.F. Electro-capture of heavy metal ions with carbon cloth microfluidic devices // *Sep. Purif. Technol.* - Vol. 194 - 2018. P. 26-32.
11. Bulgariu L., Bulgariu D. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Technol.* Vol. - 118. -2013.- P. 209-216.
12. Landaburu Aguirre J., Pongracz E., Keiski R.L. Separation of cadmium and copper from phosphorous rich synthetic waters by micellar-enhanced ultrafiltration // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 81. - 2011. - P. 41-48.
13. Vasudevan S., Lakshmi J. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – a novel approach // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 80. - 2011. - P. 643-651.
14. Singh V., Panley S., Singh S.K., Sanghi R. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption using poly(acrylamide) modified guar gum-silica nanocomposites // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 67. - 2009. - P. 251-261.
15. Bhunia P., Chatterjee S., Rudra P., De S. Chelating polyacrylonitrile leads for the removal of lead and cadmium from wastewater // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 193. - 2018. - P. 202-213.
16. Cay S., Uyanik A., Ozasik A. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste // *Sep. Purif. Technol.* Vol 38. - 2004. - P.273-280.
17. Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 38. - 2004. -P. 191-196.
18. Reddy B.R., Priya D.N., Park K.H. Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulfate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorous based extractants // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 50. - 2006. - P. 161-166.
19. Abbasn I.A., Al-Amer A.M., Laoui T., Atieh M.A. Heavy metal removal by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 157. - 2016. - P. 141-161.
20. Okieimen F.E., Sokbaike C.E., Ebhoaye J.E. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 44. - 2005. P. 85-89.
21. Shenashen M.A., Elshehi E.A., Sherif A. El-Safty, Khairy M. Visual monitoring and removal of divalent copper, cadmium, and mercury ions from water by using mesoporous cubic Ia3d aluminosilica sensors // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 116. - 2013. - P. 73-86.
22. Denizli A., Garipcan. B., Karabakan A., Sai R., Patir S. Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 30. - 2003. - P. 3-10.
23. Salehi E., Madaleni S.S., Heidari F. Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane isotherms, thermodynamix and kinetics // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 94. - 2012. P 18.

24. Fiol N., Escusa I.V., Martinez M., Miralles N., Seratols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 59. – 2006. – P. 132-140.
25. Charles O., Hamouz S. Al., Estatie M., Tawfik A. Saleh. Removal of Cadmium ions from wastewater by dithiocarbamate functionalized pyrrole-based terpolymers // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 177. – 2017. – P. 101-109.
26. Jiha M.K., Gupta D., Choubey P.K., Kumar V., Lee J.-Ch. Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU) // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 122. – 2014. – P. 119-127.
27. Mauchauffee S., Meux E., Schneider M. Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulfate solutions using sodium deaconate // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 62. – 2008. – P. 394-400.
28. Ghaeabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R. Leaching behaviour of cadmium from hazardous waste // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 86. – 2012. – P. 9-18.
29. Mahandra H., Singh R., Gupta B. Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd (II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 177. – 2017. – P. 281-292.
30. Sharma R.K., Puri A., Monga Y., Adholeya A. Newly modified silica-based magnetically-driven nano-adsorbent: A sustainable and versatile platform for efficient and selective recovery of cadmium from water and fly-ash ameliorated soil // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 127. – 2014. – P. 121-130.
31. Segund J.O.D.V, Salazar-Banda G.R., Feitoza A.C.O., Vilar E.O., Cavalcanti E.B. Cadmium and lead removal from aqueous synthetic waste utilizing Chemelec electrochemical reactor: Study of the operating conditions // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 88. – 2012. – P. 1107-1115.
32. Yaftian M.R., Zamani A.A., Parinejad M., E. Shams. Ion-pair extraction of cadmium complex anions from hydrochloric acid media using oxonium dicyclohexyl-18-crown-6-complex // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 42. – 2005. – P. 175-180.
33. Svecova L., Spanelova M., Kubal M., Guibal E. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies // *Sep. Purif. Technol.* Vol. 52. – 2006. – P. 142-153
34. Некрасова Н. Е. , Кругликова Е. С. , Тележкина А. В. , Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Применение анода Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> в растворе пассивирования кадмия // *Гальванотехника и обработка поверхности.* — 2017. — Т. 25, № 4. — С. 4–9 [Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., Telezhkina A.S., Kapustin D.V.,

Kravchenko D.V. The Use of Ti/IrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> Anode in Cadmium Passivating Solution // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2017, Vol. 25, No 4, P. 4–9].

#### Сведения об авторах

**Кругликов Сергей Сергеевич** - доктор химических наук, профессор, кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9; e-mail: skruglikov@mail.ru; телефон 89166169699

**Некрасова Наталия Евгеньевна** - к.т.н., доцент, кафедра физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: madjerre@mail.ru; телефон +7 9164187546

**Кузнецов Виталий Владимирович** – доктор химических наук, профессор кафедра Общей и неорганической химии, e-mail: vitkuzn1@mail.ru; телефон 89150678349

**Филатова Елена Алексеевна** - кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9; e-mail: filatova1604@mail.ru; телефон 89150678349

**Тележкина Алина Валерьевна** – аспирантка, кафедра ТНВиЭП, e-mail: Cianic-acid@yandex.ru; телефон 89254172342

**Волков Михаил Александрович** – аспирант, кафедра общей и неорганической химии; e-mail Mendeleev93@yandex.ru; телефон 89175878260

#### Information about the authors

**Sergey S. Kruglikov**, Dr. Sci., Prof. Dept. of Inorganic & Electrochem. Technol., Mendeleev Univetsr., 125047, Moscow, Miussskaya Sq., 9 email: skruglikov@mail.ru, tel. +79166169699.

**Nataliya E. Nekrasova**, Ph.D, Ass. Prof, Dept. Phys. Chem., e-mail: madjerre@mail.ru; tel. +7 9164187546.

**Vitaliy V. Kuznetsov**, Dr. Sci., Prof. Dept. General & Inorganic Chemistry, email: vitkuzn1@mail.ru, tel. 89150678349.

**Elena A. Filatova**, Ph.D, Ass. Prof, Dept. Analytical. Chem., e-mail: filatova1604@mail.ru; tel. 89150678349.

**Alina V. Telezhkina**, post-graduate student, Department of Inorganic & sand Electrochem. Technology, email: cianic-acid@ yandex.ru, tel. 89254172342.

**Michail A. Volkov**, post-graduate student, email: Mendeleev93@yandex.ru, tel. 89175878260.

УДК 66.2; 544.6;546.76

## Методы удаления ионов Fe(II) из воды: теория и практика

**Харламова Т.А.<sup>1</sup>, Алафердов А.Ф.<sup>1</sup>, Маслова О.В.<sup>2</sup>,  
Петренко Д.Б.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>НИТУ МИСиС), 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.4

<sup>2</sup>РЭУим. Г.В.Плеханова), 117997, Москва, Стремянный пер., д.36,

<sup>3</sup>Московский государственный областной университет (МГОУ), 141014, М.О.,  
г.Мытищи, ул.Веры Волошиной, д.24

Ключевые слова: ионы Fe (II), обезжелезивание, аэрация, озонирование, электрохимические методы, адсорбционный метод, биологический метод.

Настоящий обзор посвящен очистке природных вод от ионов Fe(II). Рассмотрены теоретические и практические аспекты современного состояния данного вопроса на основе анализа литературы за последние 7-10 лет. Обсуждаются новые данные научных исследований, включая комбинированные способы, направленные на повышение эффективности процесса.

## **Surway. Removal of Fe (II) ions from water: theory and practice**

**Kharlamova T.A.,<sup>1</sup> Alaferdov A.F.<sup>1</sup>, Maslova O.V.<sup>2</sup>,  
Petrenko D.B.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>National Research Technological Institute (NITU MISiS), of the , 119991, Moscow, GSP-1,  
LeninskyProspekt, 4

<sup>2</sup>Russian Economic University named after GV. Plekhanov, 117997, Moscow, Stremyanniy per., 36

<sup>3</sup>Moscow State Regional University, 141014, Moscow. region, Mytischy, ul.VeryVoloshinoy, 24

Keywords: Fe (II) ions, removal of iron ions, aeration, ozonation, electrochemical methods, adsorption method, biological method.

This article is a surway of publications on the purification of natural waters from Fe (II) cations, which considers the theoretical and practical aspects of the current state of this problem on the basis of literature analysis for the last 7-10 years. One of the important tasks in the processes of water preparation for the needs of drinking and technical water supply is the removal of dissolved iron compounds, which can exist as dissolved, colloidal and suspended particles depending on the degree of oxidation, pH, and their chemical nature. The increased content of iron ions in water may worsen the quality of rinsing operations in plating shops and has a harmful effect on humans. According to "Hygienic requirements and standards of drinking water quality" the concentration of iron in water should not exceed 0.3 mg / l.

The article discusses the data of the latest scientific research, including combined methods aimed at increasing the efficiency of the process, since the removal of the dissolved form of iron from water is a complex technological process and consists of several stages.

The use of traditional methods of deironing, primarily with the use of reagents-oxidants (oxygen, ozone, hypochlorite, etc.) has its advantages and disadvantages. Therefore, methods for intensifying oxidation-reduction reactions in the processes of removing Fe (II) ions have been developed: aerating, using membranes with a certain porosity, cavitation, oxidation of iron (II) on ruthenium-titanium oxide anodes, using high-frequency ultrasound together with hydrogen peroxide and etc. It has been established that the rate of oxidation of iron (II) in water depends significantly on the pH, water composition, and decreases with decreasing impurity content in it. Perspective directions of electrochemical technologies include electroflotation, electrocoagulation, discharge technologies. Electrochemical technologies have many advantages. Recent research includes also adsorption technologies with the use of agricultural waste as adsorbents, as well as biosorbents and nanomaterials. Methods of biological oxidation, biological removal of iron ions are associated with oxidation by microorganisms. The method of biochemical oxidation is one of the cheapest and safest, but the use of microorganisms requires compliance with a certain temperature regime and increased control over their vital activity. Despite the fact that many methods have been successfully used on an industrial scale, scientific and design work is continuing in order to improve them.

Вода из природных источников всегда содержит различные примеси. Для воды из подземных источников наряду с обычными солями жесткости характерно присутствие соединений железа. Соединения железа в природной воде могут находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии в зависимости от степени окисления, pH, а также их химической природы. Повышенное содержание общего железа в воде в концентрациях, превышающих допустимые нормы, придает ей буроватую окраску (в [1] используется термин «красная вода»), вызывает зарастание водопроводных труб, является причиной появления неприятного металлического привкуса и брака в текстильной, пищевой, бумажной, и других отраслях промышленности, создает проблемы дренажа кислых вод. Концентрация железа в воде регламентируется, и согласно принятым в РФ санитарным нормам СанПин 2.1.4.1074-01 «Гигиенические требования и нормативы качества питьевой воды» концентрация Feобщ. в воде не должна превышать 0,3 мг/л.

Качество межоперационной и окончательной промывки деталей при нанесении гальванических покрытий может ухудшаться, если используется вода с повышенным содержанием железа.

В подземных источниках в связи с анаэробными условиями железо находится преимущественно в виде ионов Fe(II), чаще в диапазоне концентраций от 1 до 5 мг/л, но наряду с этим встречаются источники и с более высоким их содержанием вплоть до 20 мг/л [2]. Поэтому технологии очистки воды именно от ионов Fe(II) представляют большой практический интерес. Наряду с железом, как правило, наблюдается превышение норм ПДК по ряду других сопутствующих компонентов, среди которых в первую очередь можно

выделить ионы Mn(II), в связи с чем разрабатываются комплексные технологии очистки воды.

### Окислительные методы

*Окисление Fe (II) кислородом.* Учитывая разнообразие форм нахождения растворимого железа в воде и фонового состава природных водных источников, на практике используются различные методы его удаления. Традиционно применимы окислительные методы сильными окислителями - кислородом, озоном, хлором и хлорсодержащими окислителями, перманганатом калия [3,4,5].

Физико-химический процесс удаления ионов Fe(II) согласно [6] может протекать по двум механизмам, а именно (рис.1):

- механизм окисления-коагуляции (oxidation-floc formation)
- адсорбционно-окислительный механизм (adsorption-oxidation)

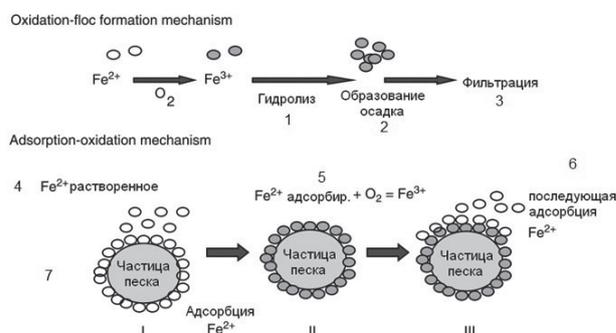


Рис. 1. Механизмы окисления ионов Fe(II)

Fig.1. Mechanisms of oxidation of Fe (II) ions:

1. - hydrolysis; 2. - formation of precipitat; 3. - filtration;
4. - dissolution; 5. - adsorption; 6. - additional adsorption;
7. - sand particle

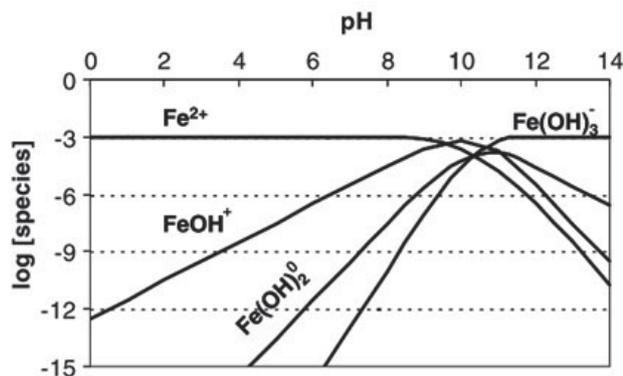


Рис. 2. Диаграмма преобладающих форм для раствора гидроксида Fe(II) в зависимости от pH при бесконечном разбавлении. Log[species] – логарифм концентрации определенного вида частиц

Fig.2. Logspecies-pH diagram of soluble species at infinite dilution

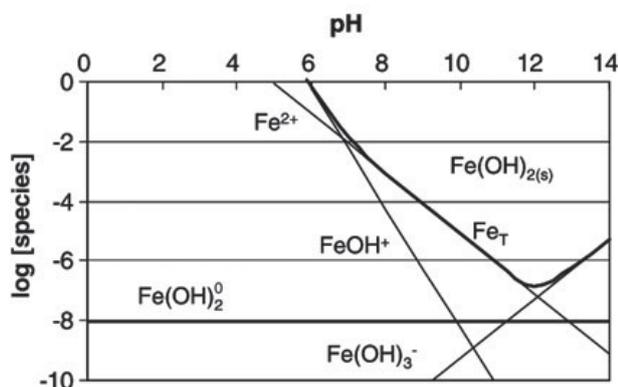


Рис. 3. Фазовое равновесие ж-т для гидроксилсодержащих частиц Fe(II) при бесконечном разбавлении (в отсутствии неорганических углеродсодержащих частиц и ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.)

Fig.3. Aqueous-solid phase equilibrium for soluble ferrous hydroxide species at infinite dilution (in the absence of both inorganic carbon species and ion pairing species such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc.)

Согласно первому механизму ионы Fe(II) в начале окисляется кислородом или другим окислителем до ионов Fe(III), которые впоследствии гидролизуются, образуя агломерированные формы гидроксидов, удаляемые фильтрацией. Второй механизм предполагает первичную стадию адсорбции ионов Fe(II) на поверхности фильтрующей среды и их дальнейшее окисление кислородом или другими окислителями. Образующийся свежий слой оксидов Fe(III) катализирует процесс адсорбции и окисления Fe(II). Отмечается, что второй механизм удаления ионов железа имеет ряд преимуществ и обеспечивает более высокое качество фильтрата при большей производительности. В установках для удаления железа обычно имеют место одновременно оба механизма, одна-

ко доминирующая роль того или иного механизма зависит от состава воды и условий процесса.

Кинетика окисления ионов Fe(II) кислородом в водной среде подробно исследована [1] и определено, что скорость реакции описывается уравнением (моль ионов Fe(II) /мин):

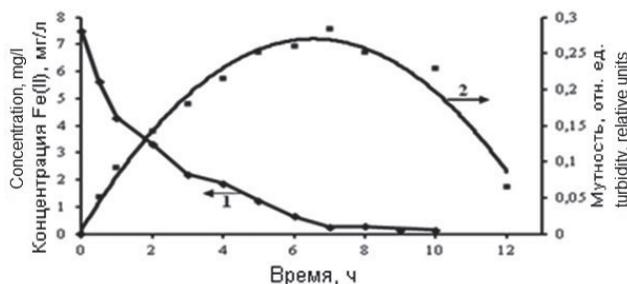
$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = 6 \cdot 10^{-5}[\text{Fe}^{2+}] + 1,7[\text{Fe}(\text{OH})^+] + 4,3 \cdot 10^5[\text{Fe}(\text{OH})_2^0]$$

pH является определяющим фактором и авторами высказано предположение, что химическое равновесие в воде, содержащей Fe(II) до pH-8 точнее описывается диаграммой, представленной на рис.2 (однофазное водное равновесие), в то время как растворы с pH >8 - диаграммой, представленной на рис.3 (двухфазное равновесие ж-т).

В работе рассчитано, что константы скорости окисления трех основных растворимых веществ частиц ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ) отличаются друг от друга на пять порядков ( $6 \cdot 10^{-5}$ , 1,7,  $4,3 \cdot 10^5$  л/мин). В практическом смысле это означает, что скорость окисления зависит от вклада этих трех видов частиц в водной фазе, который зависит от pH и, в меньшей степени, - от температуры и ионной силы раствора. Отмечается, что присутствие таких анионов как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  замедляет скорость реакции окисления железосодержащих частиц вследствие образования устойчивых к окислению комплексных соединений.

Наиболее экономичным, технологически простым и экологически рациональным способом окисления ионов Fe(II) кислородом воздуха, является аэрация. В соответствии с [7] важен сам способ аэрации, поскольку при контакте воды с кислородом воздуха в естественных условиях скорость окисления ионов Fe(II) очень низкая. Так, согласно данным [8] практически полное окисление Fe(II) при его исходной концентрации 7,5 мг/л в воде с pH 6,8 при контакте с кислородом воздуха в естественных условиях достигается только спустя 8 часов контакта. Процесс окисления кислородом воздуха в естественных условиях сопровождается изменением мутности воды: по мере снижения концентрации ионов Fe(II) вначале наблюдается рост мутности раствора, а затем, в связи с формированием коллоидных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - их коагуляция с постепенным осаждением и осветлением раствора (рис.4).

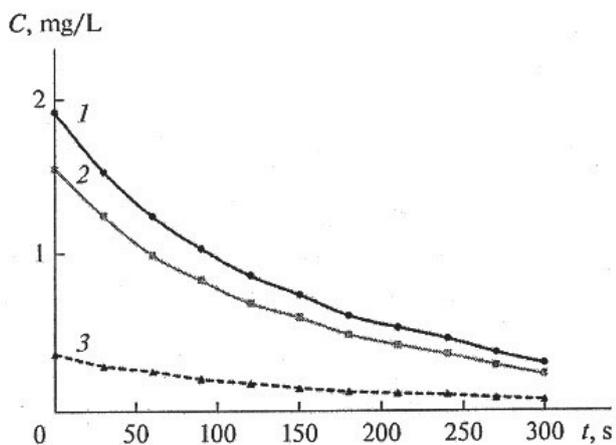
Насыщение воды атмосферным кислородом в технологиях водоподготовки достигается различными способами аэрации. Выбор способа аэрации и его конструктивное оформление напрямую зависит от качественного состава обрабатываемой воды, наличия в ней растворенных природных газов и необходимой степени насыщения ее атмосферным кислородом для окисления растворенных форм примесей.



**Рис. 4.** Зависимость изменения концентрации Fe (II) (1) и мутности воды (2) от времени контакта с кислородом воздуха

**Fig.4.** The dependence of the concentration changes of Fe (II) (1) and turbidity (2) the time of contact with the oxygen in the air

Ускорение окислительного процесса достигается за счет применения мембран с определенной пористостью [2,7]. Принудительная аэрация воды с помощью керамических мелкопористых трубчатых мембран позволяет повысить эффективность насыщения воды кислородом воздуха. В работе [9] авторами впервые установлено, что скорость процесса окисления ионов Fe(II) в воде при барботировании воздуха определяется скоростями двух параллельно протекающих процессов: гомогенного процесса окисления растворенным в воде кислородом и гетерогенного процесса окисления ионов Fe(II) на границе раздела фаз (рис.5).



**Рис. 5.** Зависимость скорости окисления ионов Fe(II) при удельной площади контакта фаз «вода-воздух»  $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$  и начальной концентрации железа  $5 \text{ мг/л}$  от времени обработки: 1 - суммарная убыль концентрации ионов Fe(II), 2 - убыль концентрации ионов Fe(II) за счет гетерогенной составляющей, 3 - убыль концентрации ионов Fe(II) за счет гомогенной составляющей

**Fig. 5.** Dependence of Fe(II) ion concentration at the specific surfaces of water-air phase contact  $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$  an initial concentration of iron  $5 \text{ мг/л}$  on the treatment time: 1 - total loss of concentration of Fe(II) ions, 2 - loss of concentration of Fe(II) ions due to heterogeneous constituent, 3 - loss of concentration of Fe(II) ions homogeneous constituent

Предложенный тип керамических мембран успешно работает для очистки природной скважинной воды и даже при многолетней эксплуатации эффективно снижает концентрацию Fe(II) до норм СанПин. Однако следовало бы уточнить насколько примененный в работе метод определения концентрации ионов Fe(II) с 1,10-фенантролином в кислой среде коррелирует с методикой согласно ГОСТ.

Большое значение для окислительного процесса имеет соотношение объемов воздуха и воды. Оптимальным значением, согласно данным [10], является соотношение расходов воздуха и воды равное 5-ти. Экспериментально было установлено, что данное соотношение достаточно для практически полного окисления в воде ионов двухвалентного железа в трехвалентное с последующим выделением коллоидного гидроксида Fe (III) в осадок при отстаивании.

С целью комплексной очистки воды от железа, марганца и гумусовых кислот сконструирована камера окисления, в которой реализован принцип быстрого перемешивания и эффективного диспергирования кислорода (при необходимости – в смеси с озоном) в циркуляционном контуре [11]. Особенности очищаемой воды является сочетание высокого содержания железа, марганца, кремния, органических веществ на фоне малых минерализации, жесткости, щелочности и пониженного показателя pH.

Время аэрирования следует экспериментально определять в каждом конкретном случае. Например, в работе [12] приведены результаты исследования по влиянию времени аэрирования на процесс окисления Fe(II) и определению условий наиболее полного отделения трехвалентного железа от воды.

При очистке воды от Fe(II) следует учитывать каталитическую роль осадка Fe(III). Исследованиями процесса окисления ионов Fe(II) кислородом воздуха в горизонтальном абсорбере с ковшеобразными диспергаторами для введения образующегося осадка соединений Fe(III) установлено, что осадок соединений железа (III) в диспергированном состоянии проявляет каталитические свойства по отношению к окислению Fe(II) в объеме очищаемой воды [13]. Экспериментально определены оптимальные дозы катализатора в диапазоне pH воды 6,4... 7,8 и температуре  $291^\circ \text{ К}$ . Рассчитано снижение энергии активации в зависимости от количества добавленного катализатора и pH воды.

*Применение других окислителей.* Одним из способов интенсификации окислительных процессов является применение кавитации, которая сопровождается деструктивным разложением воды с образованием сильных окислителей - пероксида водорода и радикалов ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$ ) [14]. Однако, при достаточно высокой начальной концен-

трации ионов Fe(II) (от 20 до 100 мг/л) не удалось снизить их концентрацию.

В работе [15] на основании кинетических исследований разработана технологическая схема удаления Fe(II) и Mn(II) из природной воды с использованием кавитации, инициированной в низконапорных устройствах струйного типа. Устройство струйного типа снабжено кассетой, выполненной в виде конуса, с помещенной в нее загрузкой из дробленого природного марганцевого минерала псиломелана или мелких кусочков стальной стружки. Частицы катализатора  $MnO_2$  и (или)  $FeOOH$ , попадающие в воду вследствие коррозии загрузки под воздействием кавитации, становятся центрами, на которых осуществляется адсорбция и окисление ионов Fe(II) и Mn(II). Установлено, что в этих условиях окисление Fe(II) не является лимитирующей стадией, а полное окисление ионов Mn(II), исходная концентрация которых составляла 2 мг/л, происходит за 5 минут. Причинами быстрого окисления марганца в реакторе с загрузкой из стальной стружки служат высокая скорость коррозии Fe 0 под воздействием кавитации и каталитическое действие аморфных гидроксидов железа, образующихся при коррозии загрузки. Полученные экспериментальные данные позволили разработать технологическую схему очистки воды от марганца и железа, включающую кавитационный модуль и керамические мембранные фильтры. Произведен расчет размеров и объема очистных сооружений для станции водоподготовки производительностью 60 м<sup>3</sup>/сут.

Проведены исследования по окислению ионов Fe(II) в модельных водных растворах на поверхности ОРТА (оксидно-рутениевые титановые аноды) за счет наличия в его составе катиона переменной валентности ( $Ru^{3+} \leftrightarrow Ru^{4+}$ ) согласно схеме (рис.6) [14, 16].

Анализ результатов показал, что без внешней поляризации концентрация Fe(II) снижается на ~60% (при исходной его концентрации 10 мг/л); наложение же внешней поляризации в зависимости от времени процесса и состава фоновых солей позволяет достичь степени удаления до 97% при начальной концентрации Fe(II) до 20 мг/л.

Озон является одним из самых сильных окислителей  $E^0_{O_2/O_3} = 2,07$  В, поэтому его применение позволяет обеспечить глубокую очистку воды от широкого спектра загрязнений, в том числе и от ионов переменной валентности: железа и марганца [17]. Авторами [18] определена эффективность удаления Fe(II) в зависимости от дозы озона: при невысоких концентрациях двухвалентного железа (до ~7 мг/л) полное его окисление достигается при дозе озона ~ 0,6 мг/л; при более высоких концентрациях (до 15 мг/л и более) необходимая доза озона составляет 1,7–2,5 мг/л.

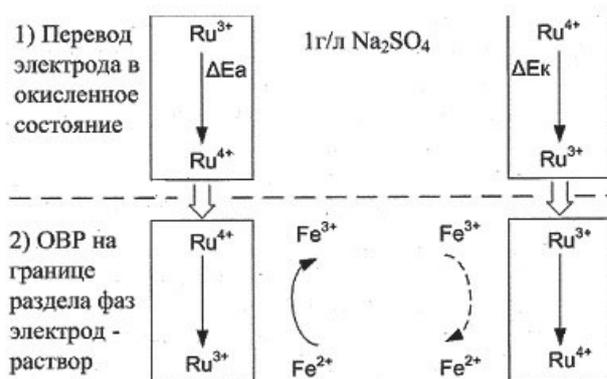


Рис. 6. Схема процесса окисления Fe (II) на поверхности ОРТА

Fig.6. Scheme of Fe (II) oxidation on the ORTA surface.

1) transfer of the electrode into oxidized state; 2) redox processes in the electrode – solutions interface

Сравнительные данные по окислению ионов Fe(II) кислородом воздуха и озоном приведены в работе [19]. Скорость окисления Fe(II) кислородом воздуха при 9°C и при 20°C составила  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с и  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с, соответственно, а озоном при этих же температурах  $8,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с и  $4,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, соответственно. Рассчитанные значения энергии активации составили:  $W_a = 56,1$  кДж/моль (для кислорода воздуха) и  $W_a = 28,8$  кДж/моль (для озона), что свидетельствует о целесообразности использования озона.

Исследовано окисление железа подземных маломинерализованных холодных вод Тюменского Севера экологичным окислителем - пероксидом водорода. Получены зависимости остаточного содержания железа от концентрации и удельной дозы окислителя при проведении процесса в свободном объеме и с загрузкой песчаного фильтра. Результаты исследований использованы при проектировании и строительстве станции кондиционирования подземных вод производительностью 50 тыс. м<sup>3</sup>/сут в г. Новый Уренгой [20].

Сочетание методов, направленных на окисление Fe(II), обеспечивает повышение эффективности процесса очистки в целом. Например, в работе [21] исследована возможность использования высокочастотного ультразвука совместно с пероксидом водорода в процессах обезжелезивания подземных вод. Экспериментально доказано, что дополнительное воздействие высокочастотного ультразвука существенно интенсифицирует процесс окисления Fe(II) пероксидом водорода: начальная скорость реакции окисления ионов возрастает в 2,0–2,5 раза и возникает синергический эффект (синергический индекс 1,7–2,0). Существенное активирующее воздействие обусловлено дополнительным формированием гидроксильных радикалов, образующихся в растворе из молекул воды и пероксида

водорода вследствие кавитационных явлений, что доказано экспериментально с использованием в качестве «ловушки радикалов» метилового спирта. Закономерности, установленные на модельных растворах, хорошо согласуются с результатами, полученными на реальной водопроводной воде. Дополнительное ультразвуковое воздействие позволяет сократить время, необходимое для окисления Fe(II) пероксидом водорода до установленных норм с 30 до 5 минут, при концентрации окислителя 14,7 мкМ. Следует отметить, что гидроксильные радикалы являются чрезвычайно сильными окислителями, однако их окислительный потенциал сильно зависит от pH среды, а именно, в кислой среде он выше (+2,85 В), чем в щелочной (+2,02 В).

В работе [22] представлены исследования по выбору оптимальных технологических режимов удаления железа и марганца из подземных источников водоснабжения традиционным окислителем – гипохлоритом натрия с последующим удалением коллоидных частиц гидроксида железа (III) методом ультрафильтрации. На основании полученных результатов определены оптимальные режимы очистки и проведены опытно-промышленные испытания подготовки воды из скважинного водозабора.

В патентной литературе предлагается множество установок для очистки воды, использующих сочетание разных методов. В частности в [23] описана установка для комплексной очистки подземных вод от железа, марганца и солей жесткости, принцип действия которой основан на окислении железа и марганца кислородом воздуха. Установка дополнительно оснащена устройством для умягчения воды и фильтром доочистки, при этом устройство для умягчения выполнено в виде вихревого реактора, размещенного в корпусе фильтра доочистки, оснащенного трубопроводами для отведения умягченной воды, подачи и отведения промывной воды.

### Электрохимические технологии

Высокоэффективными для очистки сточных вод от ионов металлов переменной валентности являются электрохимические технологии, интенсифицирующие как стадию их окисления, так и стадию осаждения и отделения образующихся малорастворимых гидроксидов [24].

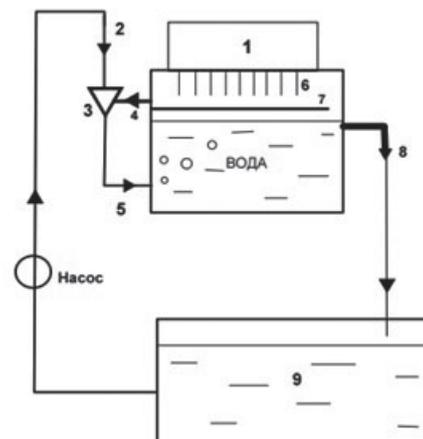
Очистка воды от ионов двухвалентных металлов электрофлотацией протекает последовательно [14, 25]:

- окисление ионов M(II) до ионов M(III) кислородом, образующимся в результате реакции разложения воды на аноде;
- извлечение образовавшихся в растворе частиц малорастворимого гидроксида металла(III) в пенный слой.

Достоинствами этого метода отмечают: высокая скорость очистки, возможность автоматизации процесса и отсутствие вторичного загрязнения. Грамотное конструктивное оформление электрофлотационного аппарата, а также последовательное прохождение воды через окислительную и флотационную камеры (катоды – сталь, аноды – ОРТА) позволяет резко повысить степень очистки воды [26].

Очистка артезианской питьевой воды от ионов Fe(II), NH<sup>4+</sup> и [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в процессах коагуляции и электрокоагуляции изучена в работе [27]. При проведении опытно-промышленных и промышленных испытаний схема последовательной обработки воды состава 0,1-0,8 мг/л железа, 4,5-10,0 мг/л аммонийного азота и 1,05-1,60 мг/л бора электрокоагуляцией (анод-железная стружка), электроокислением с воздушной аэрацией и корректировкой pH показала наилучшие результаты.

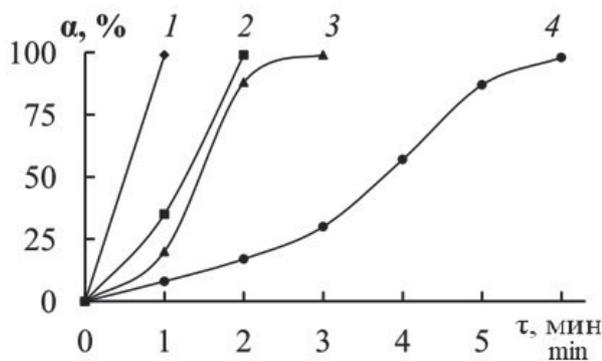
Разрядные технологии являются мощным фактором воздействия на систему, так как раз-



**Рис. 7.** Блок-схема экспериментальной установки для обработки шахтной воды генератором холодной плазмы: 1 – резисторная матрица, через которую высокое напряжение 10 кВ подается на разрядные электроды 6; 7 – второй заземленный электрод; 2 – вход эжектора; 3 – эжектор-смеситель; 4 – трубка подсоса озонгидроксильной смеси из генератора в эжектор; 5 – сброс водогазовой смеси в промежуточную камеру, в которой происходит отделение газов от жидкости и накопление в газовой фазе неизрасходованного озона; 8 – выход обработанной воды; 9 – емкость со сточной водой объемом 20 л

**Fig. 7.** Block diagram of the experimental setup for treatment of mine water with a cold plasma generator: 1 - resistor matrix, through which a high voltage of 10 kV is supplied to the discharge electrodes 6; 7 is a second grounded electrode; 2 - input of the ejector; 3 - ejector-mixer; 4 - a tube of suction of the ozone-hydroxyl mixture from the generator to the ejector; 5 - discharge of the water-gas mixture into the intermediate chamber, in which gas is separated from the liquid and the unused ozone accumulates in the gas phase; 8 - output of treated water; 9 - a container with 20 liters of wastewater

ряд сопровождается резким повышением температуры, давления, способствует возникновению кавитационных явлений и излучений. Зона плазмы является источником высокоактивных частиц – радикалов, которые обладают высокими окислительными потенциалами и инициируют протекание химических реакций, в частности, восстановление кислорода [28].



**Рис. 8.** Кинетические зависимости эффективности окисления ионов Fe(II) при pH 5 от их исходной концентрации  
**Fig.8.** Kinetic dependences of the oxidation efficiency of Fe (II) ions at pH 5 from their initial concentration:  
1-50 mg / l, 2-100 mg / l, 3-250 mg / l, 4-500 mg / l

Экспериментально исследована возможность очистки шахтной воды от железа с использованием генератора холодной плазмы мощностью 100 Вт, производительностью  $3,2 \times 10^{-3}$  моль/ч гидроксильных радикалов и 1,7 г/ч озона (активные частицы) [29]. Активные частицы генерировались вспышечным коронным электрическим разрядом в среде воздуха и паров воды. В этих условиях время жизни гидроксильных радикалов составляет порядка одной секунды, что даёт возможность выводить поток парогазовой смеси за пределы генератора эжектором в область обрабатываемой воды. Гидроксильные радикалы, смешиваясь с водой, инициировали в ней цепные реакции окисления, которые играли основную роль в окислении двухвалентного железа. Использовалась реальная вода из шахты имени С.М. Кирова (г. Шахты Ростовской области). Установлено, что обработка воды объёмом 20 л,  $[Fe^{2+}] = 100$  мг/л в течение часа позволяет снизить концентрацию Fe(II) до уровня ПДК питьевой воды (рис. 7).

Интенсификация окисления Fe(II) и достижение степени окисления ~ 99,5% была доказана в [30] при обработке модельных растворов  $FeSO_4$  различных концентраций искровым разрядом с корректировкой до pH 5,5 (рис. 8).

В статье [8] приведены результаты исследования эффективности удаления железа из скважинных вод при использовании двух электрохимических методов: с использованием электролизера с

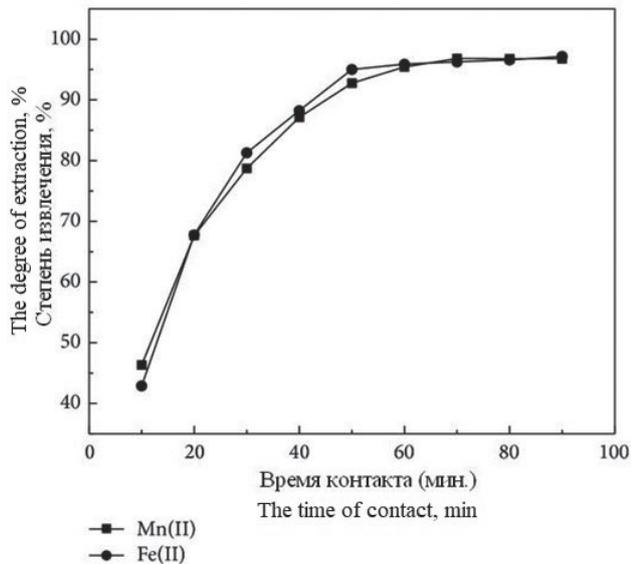
растворимым железным анодом (электрокоагуляция) и реактора с импульсными электрическими разрядами (ИЭР) в слое металлических железных гранул. При обработке воды в электролизере с растворимым железным анодом экспериментально определены значения концентрации коагулянта и времени электролиза, приводящих к достижению ПДК по катионам железа при плотности тока  $0,54$  мА/см<sup>2</sup>. Энергозатраты этого процесса составили ~3 кВт/м<sup>3</sup>, а время обработки более 10 минут. При действии ИЭР в слое железных гранул концентрация общего железа в исследуемой воде достигает нормативных значений при значительно меньших временах обработки (менее ~3 минут) и с меньшими энергозатратами ~  $0,5$  кВт·ч/м<sup>3</sup>. Механизм действия ИЭР существенно отличается, поскольку энергия импульса воздействует как на металл загрузки, осуществляя ее нагревание (свыше 2000°С), эрозию и отрыв наночастиц металла от железных гранул, так и на воду с образованием активных частиц-окислителей (атомарного кислорода, возбужденных молекул, радикалов и пр.). Продукты эрозии железных гранул обладают высокой окислительной способностью и высокоразвитой сорбционной поверхностью. При очистке воды от катионов Fe(II) с применением реактора ИЭР могут протекать следующие процессы: высокотемпературный гидролиз, окисление гидроксидов растворенным кислородом, окисление Fe(II) продуктами разложения воды.

### Адсорбционные методы

В последние годы для извлечения из воды веществ как неорганической, так и органической природы сильно возрос интерес к исследованиям адсорбентов, полученных на основе отходов различных производств. Подавляющее количество работ посвящено исследованиям по использованию сельскохозяйственных отходов в качестве адсорбентов [31,32].

Кинетика адсорбции ионов Fe (II) из водных растворов с использованием активированного угля из отходов деревообработки (Strychnos Nux-VomicaL) была исследована в работе [33]. Изучена зависимость количества адсорбированных ионов Fe (II) от ряда параметров проведения процесса, таких как размер частицы, дозировка угля, начальная концентрация адсорбата и время обработки. В результате проведенных исследований установлена высокая адсорбционная активность изучаемого активированного угля и его большое сродство к ионам Fe(II), что может служить основанием для его широкого использования в индустрии очистки воды.

В работе [34] исследована кинетика адсорбции ионов Fe (II) и Mn (II) из водных растворов с использованием биосорбента - активированного угля из золы рисовой шелухи (Rice Husk Ash- RHA).



**Рис. 9.** Степень извлечения ионов Fe(II) и Mn(II) в зависимости от времени контакта с сорбентом (концентрация ионов металла 20 мг/л, доза адсорбента 0,6 г/100 мл, рН 5 и 6, соответственно)

**Fig.9.** The degree of extraction of Fe (II) and Mn (II) ions as a function of the time of contact with the sorbent (metal ion concentration 20 mg / l, adsorbent dose 0,6 g /100 ml, pH 5 and 6, respectively)

Эксперименты по биосорбции проводили в широком диапазоне рН от 1,0 до 8,0 (корректировка рН осуществлялась добавлением HCl и NaOH), при дозе адсорбента от 0,2 до 1,5 г / 50 мл. Концентрации Fe (II) и Mn (II) в фильтрате определяли атомно-абсорбционной спектрометрией (Модель AA6800, Shimadzu, Япония). Было отмечено, что при использовании биосорбента процент извлечения с ростом рН от 1 до 4-5 увеличивается с 24 до 79% для ионов Fe(II) и с 36 до 78% для ионов Mn(II). Это отчасти объясняется тем, что при росте значений рН поверхность биосорбента заряжается отрицательно и электростатически притягивает металлические ионы с положительными зарядами, за счет чего увеличивает сорбционную емкость биосорбента. Максимальное извлечение было получено 98% для ионов Fe(II) и 96% для ионов Mn(II) при рН 5 и 6, соответственно. Зависимости степени извлечения ионов от времени сорбции приведены на рис.9.

После достижения максимального предела биосорбции дальнейшая ее эффективность снижалась, что объясняется образованием хорошо растворимых гидросокомплексов металлов, а при более высоких значениях рН - образованием мало-растворимых гидроформ и их осаждением. Максимальная сорбционная емкость (qm) составила 6,211 мг/г и 3,016 мг/г для ионов Fe(II) и Mn(II). Процесс адсорбции хорошо описывается изотермой Ленгмюра, с коэффициентами корреляции R2 0,995 и 0,986,

соответственно. Значения средней свободной энергии показали, что биосорбция Fe(II) и Mn (II) имеет физическую природу и соответствует кинетической модели псевдо-второго порядка. До и после проведения адсорбции контролировали структурные и морфологические характеристики РНА методами сканирующей микроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа. В статье также приведены сравнительные данные по сорбции ионов железа и марганца другими биосорбентами - кокосовыми волокнами, хитозаном, модифицированными кокосовыми волокнами, активированным углем из кокосовой скорлупы, композитными мембранами хитозан/полиэтиленгликоль, отходами коры сосны, измельченными крабовыми панцирями, цеолитом активированным хлоридом натрия, оксидом марганца, покрытым цеолитом и др.. На основании сравнения максимальной сорбционной способности различных адсорбентов был сделан вывод, что активированный уголь из РНА - эффективный материал, являющийся альтернативной существующим материалам для удаления ионов Fe(II) и Mn(II) из воды вследствие его сравнимо высокой сорбционной емкости, дешевизны и доступности. К сожалению, в статье не учтена доля ионов Fe(II), перешедших в Fe(III) в результате контакта растворов с кислородом воздуха при проведении эксперимента.

Сорбционная способность сред - гравия (gravel), кокосового торфа (cocoreat), цеолита (zeolite) и известняка (limestone), изучалась для удаления мышьяка, бора и железа из модельных образцов воды с рН  $2,0 \pm 0,1$  при средней гидравлической нагрузке  $0,073 \text{ м}^3/\text{м}^2$  [35]. Состав модельного раствора соответствовал составу воды в реке Azufre (северная Чили), загрязненной дренажными водами местных разрабатываемых месторождений. Для моделирования железосодержащих вод использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на фоне серной кислоты. Основными изучаемыми факторами, влияющими на эффективность удаления, были: рН, время контакта и концентрация примесей. Результаты исследования показали, что из четырех изучаемых сред, известняк показал самый высокий процент извлечения для  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  (98%), в то время как гравий практически не снижает его концентрацию. Закономерности снижения концентрации  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  в зависимости от типа фильтрующей среды и времени приведены на рис.10.

Авторы [36] для очистки грунтовых вод от растворимых форм Fe(II) провели лабораторные исследования с применением в качестве сорбента известняка, как потенциально эффективного и недорогого. В основном исследовали влияние рН и фоновых примесей (катионов натрия, кальция, марганца и органических кислот). Обнаружили, что адсорбция достигает максимальной степени при рН 9. Ионы натрия и кальция, как правило,

препятствуют сорбции железа в связи с увеличением ионной силы раствора, а катионы марганца конкурируют с ионами железа на адсорбционных участках известняка, поэтому их присутствие снижает эффективность удаления ионов Fe(II). Природные органические кислоты снижают эффективность сорбции ионов Fe(II) в результате протекания процесса комплексообразования.

Известно применение наноматериалов для процесса очистки питьевой воды от ряда токсичных ионов переменной валентности, в частности, металлоксидные наноматериалы, углеродные нанотрубки, цеолиты [37]. Особо отмечаются углеродные нанотрубки в композиции с оксидом церия (CeO<sub>2</sub>-CNTs), отличающиеся высоко развитой поверхностью (~189 м<sup>2</sup>/г), однако сведения об их использовании для удаления катионов железа отрывочны. Дискуссионным остается вопрос безопасности применения наноматериалов для очистки воды.

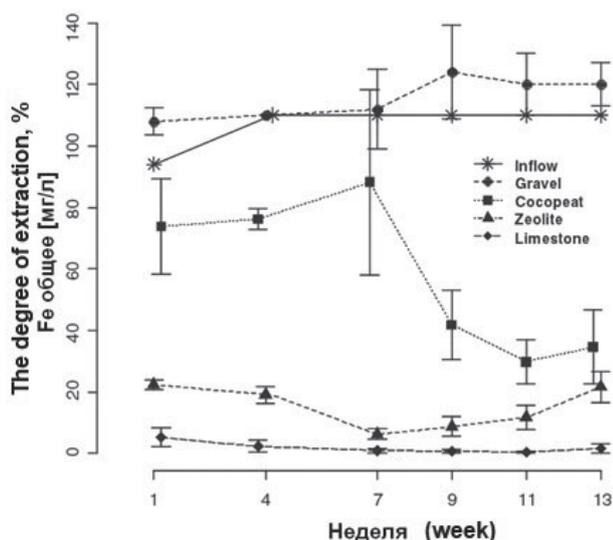


Рис. 10. Среднее изменение концентрации Feобщ. для четырех типов фильтрующих сред

Fig.10. Mean inflow and outflow Fe total concentration for the four types of filtering media

### Метод биологического окисления

Биологическое удаление ионов железа связано с уникальным свойством их окисления микроорганизмами. Железоокисляющие бактерии (род *Gallionella*, *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Clonothrix*, *Siderocapsa*, *Sphaerotilus*, *Ferrobacillus* и *Sideromonas*) широко распространены в природе и существует два механизма биоокисления – внутриклеточное окисление ферментативным действием автотрофных бактерий (*Gallionella*, *Leptothrix*) и внеклеточное окисление каталитическим действием полимеров, выделяемых бактериями (*Crenothrix*, *Clonothrix*, *Sphaerotilus*,

*Siderocapsa*). Литературные данные свидетельствуют о том, что метод применяется в различных частях мира для очистки воды, содержащей широкий диапазон концентрации железа (до ~16 мг/л) и скорости фильтрации (8– 30 м/ч) [6].

Технологические основы биологического окисления растворимых форм железа, марганца и сероводорода, содержащихся в подземных водах подробно рассмотрено в публикации [38]. Раскрыт механизм их окисления на поверхности и внутри микробных клеток. Очистка воды происходит за счет того, что железомарганцевые бактерии поглощают железо и марганец, которые им необходимы для процесса их жизнедеятельности. Продукты, формирующиеся в процессе жизнедеятельности, и сами отмершие бактерии образуют на зернах загрузки пористую массу, которая служит дополнительным катализатором для окисления железа и марганца, в основном за счет содержания большого количества оксидов марганца. Вода после биофильтрации нуждается в сорбционной доочистке и обеззараживании. Проанализирован более 25-летний опыт исследований, разработки и эксплуатации нескольких сотен станций водоподготовки заводского изготовления, реализующих различные технологические схемы, использующие метод биологического удаления железа, марганца и сероводорода. Предложен ряд новых технологий с использованием как традиционных, так и оригинальных конструктивных решений, позволяющих успешно решать задачи очистки сложных по составу подземных вод с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами.

Из публикаций по биологическому удалению ионов железа следует, что они являются гораздо более эффективными и экономичными, чем обычные физико-химические методы его удаления. Однако механизм биологического удаления железа до конца не изучен, и до сих пор является спорным вопросом, может ли механизм удаления железа в фильтрах быть исключительно биологическим или присутствие бактерий, окисляющих железо, дополняет физико-химические механизмы его удаления.

### Выводы

Как следует из рассмотренного материала применение окислительных методов эффективно для очистки воды от ионов Fe(II). Однако, несмотря на то, что метод себя успешно зарекомендовал в промышленном масштабе, продолжаются научные и конструкторские работы, направленные на его усовершенствование, что объясняется в первую очередь многокомпонентным и неоднородным составом каждого водного объекта, требующего индивидуального подхода. Электрохимические технологии, в частности электрофлотация, име-

ют много преимуществ и перспективу использования. Что касается разрядных технологий, то несмотря на то, что разновидностей разрядов и устройств для их генерации достаточно много, технологии в основном находятся на стадии научных разработок и лабораторных испытаний.

Перспективен адсорбционный способ, особенно в свете роста количества отходов от различных производств, обладающих высокими адсорбционными свойствами. Велика перспектива использования в качестве сорбентов наноматериалов, однако пока недостаточно сведений об их безопасности для человека. Метод биологического окисления один из самых дешевых и безопасных, но применение микроорганизмов требует соблюдение определенного температурного режима и повышенного контроля над их жизнедеятельности.

### Литература

1. Morgan B., Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description // *Chemosphere*. 2007. V. 68. P. 2080-2084.
2. Дурибе В. Ч., Крыжановский А. С., Бухаркина Т. В., Скудин В. В. Удаление ионов железа из водных растворов окислительным методом // *Успехи химии и химической технологии*. 2011. №5 (121). С.58-63.
3. Аюкаев Р.И., Графова Е.О., Ким А.Н. Некоторые особенности очистки подземных вод в системах нецентрализованного водоснабжения // *Новые достижения в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов: материалы междунар. науч.-практ. конф. (ПГУПС, 23 апр. 2013)*. СПб.: ОМ-Пресс, 2013. С.16-18.
4. Акатьев В.А., Кочетов Л.М. Удаление из воды системы питьевого водоснабжения растворенных соединений железа и марганца // *Безопасность жизнедеятельности*. 2011. №10. С.25-29.
5. Арканова И.А., Марышев Ф.П. Современные технологии водоподготовки в целях хозяйственно-питьевого водоснабжения // *Инженерное оборудование зданий и сооружений*. 2014. т. 14. № 3. С. 40-43.
6. Saroj K. Sharma, Branislav Petrushevski, Jan C. Biological iron removal from ground water: a review // *J. Water Sci. Technol. AQUA*. 2005. V. 54.4. P.239-245.
7. Дзюбо В.В., Алферова Л.И. Технология аэрирования воды при обезжелезивании подземных вод // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2014. №8(80). С.26-30.
8. Шиян Л. Н., Юрмазова Т. А., Галанов А. И., Лобанова Г. Л. Электрохимические методы очистки подземных вод с высокой концентра-

цией железа // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 6. С. 718-726.

9. Averina Yu.M., Asnis N.A., Yagramyan T.A., Menshikov V.V. Study of the Oxidation Rate of Fe+2 Ions in Water during Air Bubbling // *Theoretical foundations of Chemical Engineering*. 2018. V. 52. №1. P. 74-77.
10. Сколубович Ю.Л., Войтов Е.Л., Сколубович А.Ю., Фролов А.Е. Исследования очистки подземной воды в аэраторе-дегазаторе // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2011. №8(44). С.44-47.
11. Лукашевич О.Д., Патрушев Е.И., Филичев С.А. Кондиционирование состава маломинерализованных железосодержащих подземных вод // *Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов*. 2017. т. 2. №12. С.158-170.
12. Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Таранов Р.А., Виноградов М.С., Балина А.А., Петрова Е.В. Исследование процесса окисления железа при интенсификации бактериального выщелачивания металлов из золотых руд путем использования флотации // *Безопасность жизнедеятельности*. 2013. №12. С.35-38.
13. Яворьский В.Т., Калимоне Я.А., Рубай О.И. Дослідження впливу сполук феруму(III) на процес окислення іонів феруму (II) киснем повітря // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. т.4. №6(76). С.13-17.
14. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А., Канделаки Г.И. Способы интенсификации окислительно-восстановительных реакций в процессах удаления ионов железа (II) из водных растворов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т.XXI. №4. С.47-53.
15. Рязанцев А.А., Глазков Д.В., Просьяников Е.Д. Удаление железа и марганца из природных вод // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2015. №4. С.23-28.
16. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Очистка водных растворов от металлов переменной валентности с использованием оксидных рутениево-титановых электродов // *Журнал прикладной химии*. 2014. т.87. вып.9. С.1221-1226.
17. Медведева В.М., Пирогов Е.Н., Семеновых В.А. Окислительные методы в водоподготовке // *Наука и техника транспорта*. 2014. № 4. С.102-107.
18. Шейнкман Л.Э., Дергунов Д.В., Савинова Л.Н., Четверикова А.Е. Установление закономерностей снижения концентрации железа и марганца в железосодержащих водах

при окислении озоном для совершенствования технологий водоподготовки // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 5. С.345–350.

19. Юрмазова Т.А., Шиян Л.Н., Мачехина К.И. Определение кинетических параметров реакций окисления железосодержащих подземных вод озоном и кислородом воздуха для технологий водоподготовки // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 5. С.123–126.

20. Маслий В.Д., Селюков А.В., Вскурлатов Ю. И. Применение пероксида водорода для окисления железа подземных вод // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009. т.17. №5. С.533–537.

21. Сизых М.Р., Батоева А.А. Перспективы использования высокочастотного ультразвука в технологиях очистки подземных вод от соединений железа // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2017. №7-1. С.64–68.

22. Ланина Т.Д., Носов Г.А., Донин С.Н. Удаление железа и марганца из подземных вод // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2016. №11(107). С.38–43.

23. Патент 48977, РФ. МПК С 02 F 9/06. Установка для очистки подземных вод от железа, марганца и солей жесткости / Журба М. Г., Говорова Ж. М., Говоров О. Б., Амосова Э. Г., Долгополов В. И., Роговой В. А., Журавлев С. П. // *Изобретения. Полезные модели*. 2005. № 31 от 10.11.05.

24. Suvorov O.A., Kuznetsov A.L., Shank M.A., Volozhaninova S.Yu., Pugachev I.O., Pasko O.V., Babin Yu.V. Electrochemical and Electrostatic Decomposition Technologies As A Means of Improving the Efficiency and Safety of Agricultural and Water Technologies // *International Journal of Pharmaceutical Research and Allied Sciences*. 2018. V.7(2). P.43–52.

25. Шулина З.М., Багров В.В., Десятов А.В. и др. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2015. 401 с.

26. Патент N2011127516, 111848 РФ, МПК C02 F 1/465 U2. Электрофлотационный аппарат/ Ксенофонтов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В., Старостин И.И. Заявл.06.07.2011, опубл. 27.12.2011.

27. Иванова С.А. Разработка технологии очистки природных вод от соединений бора, аммония и железа // *Автореф.дис.к.т.н.* 2015. 16 с.

28. Войно Д.А. Процесс очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием электролизного реактора: дис...канд.техн.наук: 05.17.08/ Войно Денис Александрович.- Томск, 2016. 126 с.

29. Аристова Н.А., Беркутов Н.А., Пискарев И.М. Обезжелезивание шахтных вод генерато-

ром холодной плазмы // *Современные проблемы науки и образования*. 2011.№5. С.50.

30. Якушин Р.В. Интенсификация окислительно-восстановительных процессов в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы: дис. ...канд.техн.наук:02.00.04 / Якушин Роман Владимирович. М., 2015.160 с.

31. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arab. J. Chem*. 2011. V. 4. P.361–377.

32. Митракова Т.Н. Применение материалов естественного происхождения для сорбционной очистки сточных вод от ионов меди(II): дис. ... канд. хим. наук:03.02.08/ Митракова Татьяна Николаевна. Курск, 2017. 126 с.

33. Arivoli S., Marimuthu V., Mohamed Jahangir A.R. Kinetics of Batch Adsorption of Iron (II) ions from Aqueous Solution using Activated carbon from *Strychnos Nux-Vomica L* // *J. Sci. Ind. Res*. 2013. V. 4(12). P.407–417.

34. Ying Zhang, Jiaying Zhao, Zhao Jiang, Dexin Shan, Yan Lu. Biosorption of Fe (II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash // *BioMed Res. Int*. 2014. Article ID 973095, 10 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/973095>.

35. Lizama Allendea K., Fletcher T.D., Sunc G. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors // *Chem. Eng. J*. 2012. V.179. P.119–130.

36. Yu Wang, Saraya Sikora, Hwidong Kim, Treavor H. Boyer, Jean-Claude Bonzongo, Timothy G. Townsend. Effects of solution chemistry on the removal reaction between calcium carbonate-based materials and Fe(II) // *Science of the Total Environment*. 2013. V. 443. P.717–724.

37. Nora Savage, Mamadou S.Diallo. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges // *J.Nanoparticle Research*. 2005. V.7. P.331–342.

38. Седлухо Ю.П., Иванов С.А., Еловик В.Л. Биологическая очистка подземных вод от железа, марганца и сероводорода – опыт Беларуси // *ВОДА MAGAZINE*. 2016. №8(108). С.20–25.

## References

1. Morgan B., Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description // *Chemosphere*. 2007. V. 68. P. 2080–2084.

2. Duribe V. Ch., Kryzhanovskii AS, Bukharkina TV, Skudin V. V. Removal of iron ions from aqueous solutions by the oxidative method. // *Uspekhi Khimii i Khim*. 2011. №. 5 (121). P. 58–63.

3. Аюкаев R. I. Grafova E. O., Kim, A. N. Some features of underground water purification in the systems of centralized water supply // New achievements in the areas of water, wastewater, hydraulics and water resources conservation: materials of Intern. scientific.- prakt. Conf. (PGUPS, 23 APR. 2013). SPb.: OM-Press, 2013. P. 16-18.
4. Akatiev V. A., Kochetov L. M. Removal of water from drinking water systems dissolved iron and manganese compounds // *Life Safety*. 2011. №. 10. P. 25-29.
5. Arkanova I.A., Maryshov F.P. Modern technologies of water treatment for household and drinking water supply // *Engineering equipment of buildings and structures*. 2014. V. 14. №. 3. P. 40-43.
7. Dzjubo V. V., Alferova L. I. Technology of aeration of the water in the removal of iron from groundwater // *Water treatment. Water preparation. Water supply*. 2014. №. 8 (80). P. 26-30.
8. Shiyan L.N., Yurmazova T.A., Galanov A.I., Lobanova G.L. Electrochemical methods of groundwater purification with high iron concentration // *Modern problems of science and education*. 2012. №.6. P.718-726.
9. Averina Yu.M., Asnis N.A., Yagramyan T.A., Menshikov V.V. Study of the Oxidation Rate of Fe<sup>+2</sup> Ions in Water during Air Bubbling // *Theoretical foundations of Chemical Engineering*. 2018. V. 52. №1. P. 74-77.
10. Skolubovich, Y. L., E. L. Voitov, Skolubovich A. Yu., Frolov A. E. the Study of purification of underground water in the aerator-degasifier // *Purification. Water preparation. Water supply*. 2011. №.8(44). P. 44-47.
11. Lukashovich O.D., Patrushev E.I., Filichev S.A. Conditioning of the composition of low-mineralized iron-containing groundwater // *Water supply, sewerage, construction systems for the protection of water resources*. 2017. V.2. №.12. P.158-170.
12. Ksenofontov B.S., Kozodaev A.S., Taranov R.A., Vinogradov M.S., Balina A.A., Petrova E.V. Investigation of the process of iron oxidation during the intensification of bacterial leaching of metals from ash and slag by using flotation // *Safety of vital activity*. 2013. № 12. P.35-38.
13. Yavorskiy V. T., Calimani J. A., Ruby, A. I. investigation of the effect of iron compounds(III) on the oxidation process of iron ions (II) with oxygen in the air // *East European journal of advanced technologies*. 2015. V. 4. №.6(76). P.13-17.
14. Gaidukova A. M., Brodskiy V. A., Kolesnikov V. A., Kandelaki G. I. Ways of intensification of redox reactions in processes for removal of ions of iron (II) from aqueous solutions // *Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti*. 2013. V.XXI. №. 4. P. 47-53.
15. Ryazantsev A.A. Glazkov D.V., Prosyaniukov E.D. Removal of iron and manganese from natural waters // *Water supply and sanitary engineering*. 2015. № 4. P.23-28.
16. Gaidukova A.M., Brodsky V.A., Kolesnikov V.A. Purification of aqueous solutions from metals of variable valence using oxide ruthenium-titanium electrodes // *Journal of Applied Chemistry*. 2014. V. 87. issue 9. P.1221-1226.
17. Medvedeva V.M., Pirogov E.N., Semenovych V.A. Oxidizing methods in water treatment // *Science and technology of transport*. 2014. №.4. P.102-107.
18. Sheynkman L.E., Dergunov D.V., Savinova L.N., Chetverikova A.E. Establishment of regularities in reducing the concentration of iron and manganese in iron-containing waters at ozone oxidation for the improvement of water treatment technologies // *Fundamental research*. 2015. №. 5. P.345-350.
19. Urmazova T.A., Shiyan L.N., Machekhina K.I. Determination of the kinetic parameters of the reactions of oxidation of iron-containing groundwater with ozone and air oxygen for water treatment technologies // *Modern problems of science and education*. 2014. №.5. P.123-126.
20. Masli V.D., Selyukov A.V., Sukurlatov Yu. I. Application of hydrogen peroxide for iron oxidation of groundwater // *Chemistry for Sustainable Development*. 2009. V.17. №5. P.533-537.
21. Sizykh M.R., Batoyeva A.A. Prospects of using high-frequency ultrasound in groundwater treatment technologies from iron compounds // *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2017. №.7-1. P.64-68.
22. Lanina T.D., Nosov G.A., Donin S.N. Removal of iron and manganese from groundwater // *Water purification. Water treatment. Water supply*. 2016. №.11 (107). P.38-43.
23. Patent 48977, Russia. IPC C 02 F 9/06. Installation for purification of groundwater from iron, manganese and hardness salts / Zhurba M. G., Govorova Zh. M., Govorov O. B., Amosova E. G., Dolgoplov V.I., Rogova V. A., Zhuravlev S. P. // *The Invention. Utility model*. 2005. № 31 from 10.11.05.
24. Suvorov O.A., Kuznetsov A.L. , Shank M.A., Volozhaninova S.Yu., Pugachev I.O., Pasko O.V., Babin Yu.V. Electrochemical and Electrostatic Decomposition Technologies As A Means of Improving the Efficiency and Safety of Agricultural and Water Technologies // *International Journal of Pharmaceutical Research and Allied Sciences*. 2018. V.7(2). P.43-52.
25. Shulenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V. et al. Technogenic water: problems, technologies,

resource value. Moscow: MSTU them. NE Bauman, 2015. 401 p.

26. Patent N2011127516, 111848 RF, IPC C02 F 1/465 U2. Electroflotation u apparatus / Ksenofontov BS B. S., Kapitonova S. N., Bondarenko A.V., Starostin I. I. Declared.06.07.2011, publ. 27.12.2011.

27. Ivanova S.A. Development of technology for purification of natural waters from boron, ammonium and iron compounds // Abstract.dis. k.t.n. 2015. 16 p.

28. Voyno D. A. The process of natural water purification from humic substances using an electric-discharge reactor: dis....kand.techn. sciences: 05.17.08 / Voyno Denis Alexandrovich.- Tomsk, 2016. 126 p.

29. Aristova N.A., Berkutov N.A., Piskarev I.M. Iron removal of mine waters by a generator of cold plasma // Modern problems of science and education. 2011. №5. P.50.

30. Yakushin R. V. Intensification of redox processes in aqueous solutions using the method of electric discharge plasma: dis....kand. techn.sciences: 02.00.04 / Yakushin Roman Vladimirovich. M., 2015. 160 p.

31. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arab. J. Chem. 2011. V. 4. P.361–377.

32. Mitrakova T.N. Application of materials of natural origin for sorption purification of wastewater from copper (II) ions : dis. ... kand. chem. sciences:03.02.08/ Mitrakova Tatiana. Kursk, 2017. 126 p.

33. Arivoli S., Marimuthu V., Mohamed Jahangir A.R. Kinetics of Batch Adsorption of Iron (II) ions from Aqueous Solution using Activated carbon from Strychnos Nux-Vomica L // J. Sci. Ind. Res. 2013. V. 4(12). P.407-417.

34. Ying Zhang, Jiaying Zhao, Zhao Jiang, Dexin Shan, Yan Lu. Biosorption of Fe (II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash // BioMed Res. Int. 2014. Article ID 973095, 10 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/973095>.

35. Lizama Allendea K., Fletcher T.D., Sunc G. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors // Chem. Eng. J. 2012. V.179. P.119–130.

36. Yu Wang, Saraya Sikora, Hwidong Kim, Treavor H. Boyer, Jean-Claude Bonzongo, Timothy G. Townsend. Effects of solution chemistry on the removal reaction between calciumcarbonate-based materials and Fe(II) // Science of the Total Environment. 2013. V. 443. P.717-724.

37. Nora Savage, Mamadou S.Diallo. Nanovaterials and water purification: Opportunities and

challenges // J.Nanoparticle Research. 2005. V.7. P.331-342.

38. Sedluho Yu.P., Ivanov S.A, Elovik V.L. Biological purification of groundwater from iron, manganese and hydrogen sulphide - the experience of Belarus // WATER MAGAZINE . 2016. №8 (108). P.20-25.

#### **Сведения об авторе**

**Харламова Татьяна Андреевна** – профессор, д.т.н., кафедра общей и неорганической химии, Национальный исследовательский технологический институт (НИТУ МИСиС), 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.4, (495) 638-44-50, тел.моб.: 8-916-878-75-73.

**Алафердов Алексей Федорович** – доцент, к.т.н., тел.: 8- 916- 874-67-99.

**Маслова Ольга Вениаминовна** – доцент, к.т.н., кафедра химии и физики; Российский Экономический Университет им.Г.В. Плеханова (РЭУим. Г.В.Плеханова), 117997, Москва, Стремянный пер., д.36, 8-499-237-93-02 (служ.), 8-905-550-69-71.

**Петренко Дмитрий Борисович** – старший преподаватель, кафедра теоретической и прикладной химии, Московский государственный областной университет (МГОУ), 141014, Моск. обл., г.Мытищи, ул.Веры Волошиной, д.24, (495) 780-09-54 доб.1925 (служ.), 8-905-776-52-68.

#### **Information about authors**

**Kharlamova Tatyana Andreevna** – Professor, Doctor of Technical Sciences, Dept. of General and Inorganic Chemistry, National Research Technological Institute (NITU MISiS), of the , 119991, Moscow, GSP-1, LeninskyProspekt, 4, (495) 638-44-50 (service), 8-916-878-75-73.

**Alaferdov Alexey Fedorovich** - Associate Professor, Ph.D., (495) 638-44-50 (service), 8-916-874-67-99.

**Maslova Olga Veniaminovna** – Cand.of Sci., associate professor, Dept. of Chemistry and Physics, Russian Economic University named after GV. Plekhanov (RGU named after GV Plekhanov), , 117997, Moscow, Stremyannyi per., 36, 8-499-237-93-02 (office). , 8-905-550-69-71.

**Petrenko Dmitry Borisovich** - senior lecturer, Dept. of Theoretical and Applied Chemistry, Moscow State Regional University (MGOU), 141014, Moscow. region, Mytishchi, ul.VeryVoloshinoy, 24, (495) 780-09-54 ext.1925 (service), 8-905-776-52-68.

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2018 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **16-я Международная выставка** технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий - **23-25 октября 2018 г.** Москва, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО»

2. **"Термообработка - 2018"** 2-4 октября 2018 г., Москва, Экспоцентр, Павильон 7, залы 1-2; info@htexporus.ru

3. **Всероссийская конференция «Защита от коррозии»**, посвященная 120 летней годовщине РХТУ им.Д.И.Менделеева, состоится **25 октября 2018 года** на территории Миусского комплекса (Миусская пл., 9)

**ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ**  
**НАСОСЫ    ФИЛЬТРЫ    НАГРЕВАТЕЛИ    МЕШАЛКИ**



The advertisement displays six pieces of industrial equipment against a green background with a hexagonal pattern and chemical symbols (H, OH, CH, N(CH)). The equipment includes: a blue and white vertical pump; a tall white cylindrical filter unit; a blue and white immersion heater; a blue and white stirrer; a red and black horizontal pump; and a blue and yellow immersion heater. The text at the top lists the categories: ПАСОСЫ, ФИЛЬТРЫ, НАГРЕВАТЕЛИ, МЕШАЛКИ.

**ЭЛМА**  
торговый дом

ООО «ТД «Элма» Санкт-Петербург, пр. Просвещения 85  
тел./факс: (812) 490-75-03; моб. тел.: (911) 921-48-02  
www.td-elma.ru; info@td-elma.ru

## **МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

*Главному инженеру предприятия*

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

### **ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ**

*Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.*

#### **Основное содержание программ:**

##### **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 В 2018 ГОДУ

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 51 (КГ - 51)	29 января – 07 февраля	33600 – 00
Группа № 52 (КГ - 52)	02 апреля – 06 апреля	28100 – 00
Группа № 53 (КГ - 53)	14 мая – 23 мая*	33600 – 00
Группа № 54 (КГ - 54)	15 октября – 24 октября**	33600 – 00
Группа № 55 (КГ - 55)	19 ноября – 23 ноября	28100 – 00

\*Посещение 19-ой Международной специализированной выставки Оборудование, приборы и инструменты для металлообрабатывающей промышленности «Металлообработка-2018»

\*\*Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2018»

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 21 (АКГ - 21)	23 апреля – 27 апреля***	27900 – 00
Группа № 22 (АКГ - 22)	29 октября – 02 ноября	27900 – 00

\*\*\* Посещение 16-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2018»

**Стоимость обучения НДС не облагается.** Оплата перечислением.

**Регистрация слушателей** в день начала курсов с 10-00 до 13-00 часов в МХО имени Д.И. Менделеева по адресу: 107045, г. Москва, Колокольников пер., д.17. **Проезд:** м. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольникова переулка.

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 2000 – 4000 руб. в сутки.

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

**ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 Банк ВТБ (ПАО), 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. В заявке просим указать: реквизиты предприятия, кто подписывает договор (ФИО полностью) и на основании какого документа.

**Телефон для подачи заявок и справок:**

тел/факс: (495) 625-86-00, (495)742-04-22,

(977) 543-49-01 – МХО им. Д.И. Менделеева

e-mail: mosmho@yandex.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 оформления статей МКХТ

### **ВАЖНО! Ответственный по секции имеет право отклонить статью или вернуть на доработку автору!**

Текст статьи печатается на одной стороне белой бумаги хорошего качества (Zoom, Canon и аналогичные) плотностью не ниже 80 г/см, белизна не менее 92%). Объем статей должен составлять строго ТРИ ПОЛНЫЕ страницы (т.е. каждая страница, включая последнюю, заполняется не менее чем на 95% по вертикали поля для печати). По тексту не допускаются электронные сноски. Статьи присылаются в формате «Документ Word 97-2003 (\*.doc)». У статьи не может быть более 5 авторов и 1 научного руководителя. В случае, если автор планирует очный или стендовый доклад, то необходимо прислать информацию для программы. Доклад представляет строго 1 автор. Если более 1 автора изъявляют желание представить научную работу в качестве доклада, то ее следует разделить на 2 и более докладов, чтобы каждый участник представлял свой отдельный доклад.

Материалы представляются в печатном виде в 1 экземпляре, экземпляр статьи подписывается всеми авторами на лицевой стороне, а также в электронном виде на почту ответственного по секции (электронный документ в формате «Документ Word 97-2003 (\*.doc)», а также сканированная копия)

К статье прилагаются:

- экспертное заключение о возможности открытой публикации материалов (по образцу);
- сведения об авторах (по образцу);
- подписанная рецензия (в свободной форме, рекомендации по написанию прилагаются);
- диск с электронным вариантом представляемых материалов.
- Информация для Программы мероприятия (по образцу) (в случае представления работы в качестве очного или стендового доклада)

### **Порядок оформления титульной страницы**

Весь текст оформляется шрифтом Times New Roman, без интервалов, абзацев и переносов текста.

1. УДК выравнивание по «левому краю» размер шрифта 10.
2. Фамилия и инициалы автора(ов) по «левому краю» размер шрифта 12, сначала фамилия, потом инициалы между инициалами пробел не ставится.
3. Название статьи по «левому краю» размер шрифта 12 полужирного начертания, заглавными буквами.
4. Сведения об авторе / авторах: фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень, ученое звание, должность, место работы (указывается только одно место работы), адрес электронной почты одного автора с которым следует вести переписку. Полное название организации, представляющей статью, город, страна; ниже указывается адрес для переписки. Если место работы для авторов одно, допускается писать его один раз, после перечисления авторов. Выравнивание по «левому краю» размер шрифта 10. Указывается только один адрес электронной почты и почтовый адрес для переписки.
5. Аннотация статьи (3–7 строк) (без заголовка «Аннотация») об актуальности и новизне темы, главных содержательных аспектах, размещается после перечисления всех авторов и выделяется курсивом, выравнивание по «ширине» размер шрифта 10. В названии статьи и в аннотации не допускается употребление аббревиатур и сокращений.
6. Ключевые слова по содержанию статьи (6–8 слов), которые размещаются после аннотации.
7. На английском языке указываются: название статьи по «левому краю» размер шрифта 11 полужирного начертания, заглавными буквами, ниже по «левому краю» размер шрифта 10 фамилия, имя, отчество, полное название организации, представляющей статью, город, страна, ниже аннотация и ключевые слова (см. приложение 1).

### **Основной текст статьи**

**1. Текст статьи.** Весь текст статьи должен быть набран шрифтом 10,5 (Times New Roman), выравнивание текста «по ширине» страницы одной колонкой, через одинарный интервал. Поля: верхнее поле – 15 мм, нижнее поле – 15 мм, правое поле – 10 мм, левое поле – 25 мм. Абзацы оформляются с отступом 0,6 см и допустимы только в основном тексте статьи. В основном тексте статьи не допустимы переносы слов, подчеркивание и выделение текста п/ж шрифтом. П/ж шрифтом в тексте выделяются только

заголовки, названия таблиц, рисунков и схем. Курсив допустим. Схемы, рисунки, таблицы, формулы и литературные ссылки нумеруются в порядке упоминания их в тексте. Дополнительно к статье отдельным файлом (в формате JPEG) высылаются рисунки, пронумерованные порядковыми номерами из основного текста статьи.

Просим высылать статьи с достаточной степенью оригинальности.

**Категорически недопустимо:**

- использование специальных параметров форматирования, таких как разрывы, переносы, сноски, вставка рисунков в таблицу, нумерации, колонтитулы, изменение формата страницы и ее ориентации, гиперссылки и т.д.;
- вставка иллюстраций, таблиц или схем в текст без ссылки на них в тексте статьи;
- заканчивать статью таблицей или рисунком.

**2. Заголовки в тексте.** В случае структурирование статьи, следует использовать заголовки 1-ого уровня, которые набираются отдельным абзацем с выравниванием по левому краю и выделяются п/ж шрифтом 10,5. Примеры заголовков первого уровня: введение, теоретический анализ, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, заключение, выводы. Точка в конце не ставится!

Заголовки второго уровня набираются как часть абзаца (отделяются точкой), выделяются п/ж шрифтом и применяются только в том случае, если в пределах одной части их два или больше. Заголовки не должны быть длинными. Заголовки не нумеруются. Заголовки третьего уровня не допустимы.

Например,

*Экспериментальная часть*

*Описание схемы. В экспериментах использовали установку...*

**3. Иллюстрации.** Все схемы, чертежи, графики, диаграммы, фотоснимки должны быть просты, информативны и тщательно отредактированы, с минимальным количеством обозначений. Все иллюстрации вставляются в текст «как рисунок», выравнивание по «центру», без абзаца. Графики вносятся в текст без привязки к Microsoft Excel или другим программам.

Иллюстрации должны:

- быть пронумерованы;
- располагаться в статье непосредственно после текста, в котором они упоминаются впервые;
- иметь ссылку в тексте без знака № (рис.3 или на рисунке 3);
- иметь подрисуночную подпись.

Размер иллюстрации должен соответствовать ее размеру в готовой журнальной статье — не более 8 см по ширине листа. Допускается большие иллюстрации (например, блок-схемы, карты, чертежи установок и т.д.), которые невозможно сузить до указанной ширины без потери информативности, оставлять большего размера, но в это случае рисунок должен занимать более 2/3 от ширины печатного листа.

Все рисунки и фотографии должны быть черно-белыми (не менее 300 dpi), микрофотографии - в оттенках серого не менее 600 dpi. Цветные изображения допустимы, в случае если при черно-белой печати иллюстрация не потеряет свою информативность. Подпись к иллюстрации должна быть составлена таким образом, чтобы ее смысл был ясен без обращения к тексту статьи. Подпись ставится под рисунком, выравнивание по «центру», без абзаца и выделяются полужирным шрифтом 9.

Масштаб графиков должен быть подобран таким образом, чтобы полученные зависимости были наглядными и очевидными. Не информативные или не относящиеся к обсуждению части графиков следует вырезать, при этом указывают места разрыва кривых и осей. Все величины в названиях осей должны быть обозначены символами с размерностью и расположены на графиках над числами шкалы оси ординат и под осью абсцисс справа, в строку с числами шкалы. Обозначение переменной на вертикальной оси должно быть расположено горизонтально. На рисунках должно быть минимальное количество цифровых и буквенных обозначений (на графиках не должно быть слов), все пояснения должны быть в подписи под рисунком. Легенду следует располагать сверху или снизу графика. Все цифровые и буквенные обозначения должны быть расшифрованы в подрисуночной подписи. У рисунков не должно быть рамки и координатной сетки; графики и диаграммы не должны содержать фоновую заливку.

Однотипные кривые приводят в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые нумеруют курсивными арабскими или римскими цифрами. При необходимости представить значительное количество кривых (полученных в различных системах или условиях) допустимо членение иллюстрации на части а, б, в ..., но при этом буква обязательно должна быть частью рисунка. Рисунок в текст должен быть вставлен уже с буквой. Недопустимо использование букв рядом с рисунком или использовать вставку фигуры с буквой. Не допустимо использовать иное обозначение для частей рисунка, кроме буквенного.

Например,

Рис.1. Образец без примесей (слева) и с примесью (справа).

Рис.2. Образцы материалов... верхний рисунок - ....., нижний - .....

**Категорически недопустимо:**

- дублирование одного и того же материала в виде рисунка, текста или таблицы;
- размещение общедоступного справочного материала;
- в качестве иллюстраций использовать необработанные снимки низкого разрешения с фрагментами служебной информации программного обеспечения;
- средствами текстового редактора дорабатывать внедренную в текст иллюстрацию (например, ставить стрелки на иллюстрацию, буквы пробелы, объекты встроенной псевдографики для позиционирования обозначений осей, кривых или частей рисунка).

**4. Таблицы.** Таблицы набираются в текстовом режиме Microsoft word. Каждая таблица должна иметь название, которое должно отражать ее содержание, быть точным и кратким. Его следует помещать над таблицей слева, без абзацного отступа в одну строку. Название начинается со слова «Таблица», затем ее номер, точка и далее следует название таблицы. Вся надпись выделяется полужирным шрифтом 9. Всю дополнительную информацию к таблице (пояснения, примечания, условия эксперимента и пр.) следует располагать сразу после таблицы, без абзаца, выделяя курсивом шрифт 9. Таблицу следует располагать непосредственно после текста, в котором она упоминается впервые. В статье на все таблицы должны быть ссылки. При ссылке следует писать слово "таблица" с указанием ее номера. Пустые ячейки в таблицах, подчеркивание и выделение текста п/ж шрифтом, а также заливка ячеек цветом не допускаются. При отсутствии данных ставится прочерк (-). Текст внутри таблицы набирается шрифтом Times New Roman, №10,5, без абзаца. Допустимо использование более мелкого шрифта. Поля таблицы не должны выходить за границы области печати.

Размер таблицы должен соответствовать ее размеру в готовой журнальной статье – приблизительно 8 см по ширине листа. Поэтому все небольшие таблицы должны быть доведены до указанного размера. В том случае, если таблица большая и «сжать» ее без потери своей информативности невозможно, то допускается оставлять ее большей ширины, но в это случае она должна занимать всю ширину печатного листа.

Для сокращения текста заголовков и подзаголовков граф отдельные понятия заменяют буквенными обозначениями, установленными ГОСТ 2.321, или другими обозначениями, если они пояснены в тексте или приведены на иллюстрациях. Все надписи в таблице должны быть расположены горизонтально.

**5. Уравнения, формулы, схемы.** Формулы, схемы и уравнения реакций набираются таким же размером шрифта, что и весь текст, располагаются с новой строки, по центру, без абзаца. Номер ставится справа, в круглых скобках, через пробел. Ссылки в тексте на порядковые номера формул и уравнений дают также в скобках (например, ... в формуле/уравнение (1)).

Для написания сложных математических формул следует пользоваться встроенным формульным редактором Microsoft. Все латинские символы, обозначающие физические величины должны быть набраны курсивом (п/ж шрифт и подчеркивание недопустимо!), как в формулах, так и внутри текста. Размерности не выделяются курсивом и отделяются от цифры пробелом (20 кВт), кроме градусов и процентов: 90°, 20°C, 50%. С использованием редактора формул должны набираться только сложные математические формулы!!! Все простые формулы и химические уравнения (например,  $a^2 + b^2 = c^2$ ,  $FeO + H_2O = \dots$ ), а также знаки  $\pm$ ,  $\leq$ , одиночные буквы греческого алфавита, одиночные наклонные латинские символы или буквы, одиночные переменные или обозначения единицы измерения, цифры в тексте, должны набираться в текстовом режиме без использования редактора формул.

Пояснения символов и коэффициентов, входящих в формулу, если они не пояснены ранее в тексте, должны быть приведены непосредственно под формулой. Пояснения каждого символа следует давать с новой строки в той последовательности, в которой символы приведены в формуле. Первая строка пояснения должна начинаться со слова "где" без двоеточия после него. Формулы, следующие одна за другой и не разделенные текстом, отделяют запятой, которую помещают непосредственно за формулами до их номера. Формула включается в предложение как его равноправный элемент, т.е. в конце формул и в тексте перед ними знаки препинания ставят в соответствии с правилами пунктуации. Формулы должны набираться в рамке редактора целиком.

Например,

$$S = \pi r^2, (1)$$

$$r = d/2, (2)$$

где S – площадь..., м<sup>2</sup>; r – радиус..., м; d – диаметр..., м.

При написании схем и реакций с использованием структурных формул органических соединений следует воспользоваться специальными химическими редакторами. Схемы следует нумеровать арабскими цифрами сквозной нумерацией и подписывать. Подписи под схемой располагаются по центру и выделяются полужирным шрифтом 9.

Например, *Схема 1. Механизм образования...*

Допустимо схемы химических реакций оформлять как рисунки и представлять в виде иллюстраций. Переносить формулы и реакции на следующую строку допускается только на знаках выполняемых операций, причем знак в начале следующей строки повторяют.

**6. Список литературы.** Начинается со слов «Список литературы» отдельным абзацем с выравниванием по центру и выделяются п/ж шрифтом 10,5. Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008 (см. приложение 2). Список должен содержать сведения об источниках, использованных при написании статьи. Если таковы имеются, то ссылки в тексте должны быть обязательно!!! Они указываются в квадратных скобках цифрами, без гиперссылок, форматирования, страниц и прочего. Нумеруются в порядке их упоминания в тексте. В случае, если ссылка приходится на конец предложения, то ссылка ставится перед точкой! В списке цитируемой литературы одной ссылке должен соответствовать один источник. Список литературы должен быть набран тем же шрифтом, что и весь текст, каждый источник с красной строки, абзацного отступа, выравнивание по ширине.

Например: В работе авторов [1-3], доказано..., что противоречит многим другим работам [4], [6,7].

**7. Благодарности.** Все благодарности (без заголовка) за помощь в работе помещаются в конце статьи после заключения перед списком литературы и выделяются курсивом.

Например: «Работа выполнена при финансовой поддержке гранта...» или «Авторы выражают благодарность...»

Приложение 1

### Образец титульной страницы

УДК 544.421.42:536.755

Иванов И.И., Сидоров И.И., Петров И.И.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ

**Иванов Иван Иванович**, студент 5 курса факультета информационных технологий и управления;

**Сидоров Иван Иванович**, аспирант, ведущий программист кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: [sid00@muctr.ru](mailto:sid00@muctr.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Петров Иван Иванович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой энергообеспечение предприятий, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

*Синтез и исследование свойств полимерных нанокomпозитов являются приоритетными направлениями современной науки. В настоящей работе исследованы оптические свойства нанокomпозитов. В результате работы были определены....*

**Ключевые слова:** полимерные нанокomпозиты, гетерогенные смеси, оптические свойства.

#### STUDY PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITE

Ivanov I.I., Sidorov I.I., Petrov I.I.\*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*Tambov state technical University, Tambov, Russia

*Synthesis and study of properties of polymer nanocomposites are priority areas of modern science. In this paper we investigated the optical properties of nanocomposites. As a result of identified ..*

**Keywords:** polymer nanocomposites, heterogeneous mixtures, optical properties.

Единый формат оформления пристатейных библиографических списков в соответствии с ГОСТ Р 7.05-2008

«Библиографическая ссылка»

(Примеры оформления ссылок и пристатейных списков литературы)

**Статьи из журналов и сборников:**

Адорно Т. В. К логике социальных наук // Вопр. философии. — 1992. — № 10. — С. 76-86.

Crawford, P. J. The reference librarian and the business professor: a strategic alliance that works / P. J. Crawford, T. P. Barrett // Ref. Libr. — 1997. Vol. 3. № 58. — P. 75-85.

*Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа. Имена авторов, указанные в заголовке, могут не повторяться в сведениях об ответственности.*

Crawford P. J., Barrett T. P. The reference librarian and the business professor: a strategic alliance that works//Ref. Libr. 1997.Vol. 3. № 58. P. 75-85.

*Если авторов четыре и более, то заголовок не применяют (ГОСТ 7.80-2000).*

Корнилов В.И. Турбулентный пограничный слой на теле вращения при периодическом вдуве/отсосе // Теплофизика и аэромеханика. — 2006. — Т. 13, №. 3. — С. 369-385.

Кузнецов, А. Ю. Консорциум — механизм организации подписки на электронные ресурсы // Российский фонд фундаментальных исследований: десять лет служения российской науке. — М.: Науч. мир, 2003. — С. 340-342.

**Монографии:**

Тарасова В. И. Политическая история Латинской Америки :учеб.для вузов. — 2-е изд. — М.: Проспект, 2006. — С.305-412.

*Допускается: предписанный знак точку и тире, разделяющий области библиографического описания, заменять точкой.*

Философия культуры и философия науки: проблемы и гипотезы :между вуз, сб. науч. тр. / Саратов. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1999. — 199 с.

*Допускается не использовать квадратные скобки для сведений, заимствованных не из предписанного источника информации.*

Райзберг Б. А. Современный экономический словарь / Б. А. Райзберг, Л. Ш. Лозовский, Е. Б. Стародубцева. -5-е изд., перераб. и доп. — М.:ИНФРА-М,2006. — 494 с.

*Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа. Имена авторов, указанные в заголовке, не повторяются в сведениях об ответственности. Поэтому:*

Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. Б. Современный экономический словарь. 5-е изд., перераб. и доп. М.: ИНФРА-М, 2006. 494 с.

*Если авторов четыре и более, то заголовок не применяют (ГОСТ 7.80-2000).*

**Авторефераты**

Глухов В.А. Исследование, разработка и построение системы электронной доставки документов в библиотеке: Автореф. дис. канд. техн. наук. — Новосибирск, 2000.—18 с.

**Диссертации**

Фенухин В. И. Этнополитические конфликты в современной России: на примере Северо-Кавказского региона : дис.... канд. полит, наук. — М., 2002.— С. 54-55.

**Аналитические обзоры:**

Экономика и политика России и государств ближнего зарубежья : аналит. обзор, апр. 2007 / Рос. акад. наук, Ин-т мировой экономики и междунар. отношений. — М.: ИМЭМО, 2007. — 39 с.

**Патенты:**

Патент РФ № 2000130511/28, 04.12.2000.

Еськов Д.Н., Бонштедт Б.Э., Корешев С.Н., Лебедева Г.И., Серегин А.Г. Оптико-электронный аппарат // Патент России № 2122745.1998. Бюл. № 33.

**Материалы конференций**

Археология: история и перспективы: сб. ст. Первой межрегион, конф., Ярославль, 2003.350 с.

Марьянских Д.М. Разработка ландшафтного плана как необходимое условие устойчивого развития города (на примере Тюмени) // Экология ландшафта и планирование землепользования: тезисы докл. Всерос. конф. (Иркутск, 11-12 сент. 2000 г.). — Новосибирск, 2000. — С.125-128.

**Интернет-документы:**

Официальные периодические издания : электронный путеводитель / Рос.нац. б-ка, Центр правовой информации.[СПб.], 20052007. URL:  
<http://www.nlr.ru/aweb/nter/index.html> (дата обращения:18.01.2007).

Логинова Л, Г. Сущность результата дополнительного образования детей // Образование: исследовано в мире: междунар. науч. пед. интернет-журн. 21.10.03. URL:<http://www.oim.ru/reader.asp?nomer=366> (дата обращения:17.04.07).

<http://www.nlr.ru/index.html> (дата обращения: 20.02.2007)

Рынок тренингов Новосибирска: своя игра [Электронный ресурс]. — Режим доступа:<http://nsk.adme.ru/news/2006/07/03/2121.html> (дата обращения: 17.10.08).

Литчфорд Е. У. С Белой Армией по Сибири [Электронный ресурс] // Восточный фронт Армии Генерала А. В. Колчака:сайт. — URL: <http://east-front.narod.ru/memo1atchford.htm>(дата обращения 23.08.2007).

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

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2018/1; каталог стран СНГ 2018/1;  
Каталог Украины 2018/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2018/1.

Агентство АРЗИ. Индекс **87867**.

**В редакции также можно приобрести:**

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2017 год (4 номера)	900
2016 год (4 номера)	900
2015 год (4 номера)	800
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
<b>Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)</b>	100
<b>Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.</b>	250
<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>	250
<b>Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.</b>	250

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 УСНО, № 107412 А от 31.03.2015

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

Кафедра ТЭП. Главный редактор **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.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

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

Банк плательщика

Сбербанк России ПАО, г. Москва <b>Банк получателя</b>	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001 ООО «Гальванотех» <b>Получатель</b>	Р/с	40702810738000034332
<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. 35)

445012, г. Тольятти, Молодежный бульвар  
22-110, тел/факс (8482) 25-46-32, факс (8482) 22-  
03-52, E-mail: arbat00@mail.ru

### ООО "БМТ" (стр. 33)

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. 33)

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е;  
тел. (831)275-82-60, 275-82-62, 415-75-16; info@  
galvanotech.ru

### ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 22)

393462 г.Уварово, Тамбовской обл.,  
ул.Б.Садовая, 29, тел/факс (47558) 467-17; 468-98;  
г.Тамбов тел/факс (4752) 72-97-52

### НАВИКОМ (стр. 40)

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. с2)

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

### РТС Инжиниринг (стр. 36)

Москва, ул. Атарбекова, д.4; тел.: (495)  
964-47-48, факс: (495) 964-47-39; e-mail: main@rts-  
engineering.ru; http://www.rts-engineering.ru

### ООО "Гальвэкс" (стр. 30)

Тел. 8(495)1080727, www.galvex.ru; E-mail:  
sales@galvex.ru

### Компания "СОНИС" (стр. 37)

108841, г. Троицк, ул. Полковника Курочки-  
на, д. 19, пом. 12

тел:(495)545-76-24, 517-46-51; факс: 8(499)272-24-  
08; E-mail:bmb@sonis-co.ru; www.sonis-co.ru

### ООО ПК "НПП СЭМ.М" (стр. 31)

1125047, Москва, Миусская пл., д. 9; тел/  
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@  
yandex.ru; www.bestgalvanik.ru

### АО "ТАГАТ" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИКА им. С.И. Лившица (стр. 34)

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

### ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 39)

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. 38)

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. с3)

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. 32)

420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.  
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.  
chemp.ru

### ТД "Элма" (стр. 59)

Тел.: +7(812)490-75-03, +7(812)921-48-02;  
e-mail: info@td-elma.ru; www. info@td-elma.ru

Информация для авторов журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" размещена на сайте  
**www.galvanotekhnika.info**

Заказ № 09-065. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии ООО «АльфаСтайлС»  
107023, г. Москва, ул. Электrozаводская, дом 21, этаж 3,  
помещение СХІХ, комната 157,160

# ExpoCoating Moscow

**16-я Международная выставка  
технологий, оборудования  
и материалов для обработки  
поверхности и нанесения покрытий**

**23–25  
октября  
2018**

**Москва,  
Крокус Экспо**



Организаторы:



+7 (812) 380 6002/00  
coating@primexpo.ru

Подробнее о выставке:

**[expocoating-moscow.ru](http://expocoating-moscow.ru)**

12+