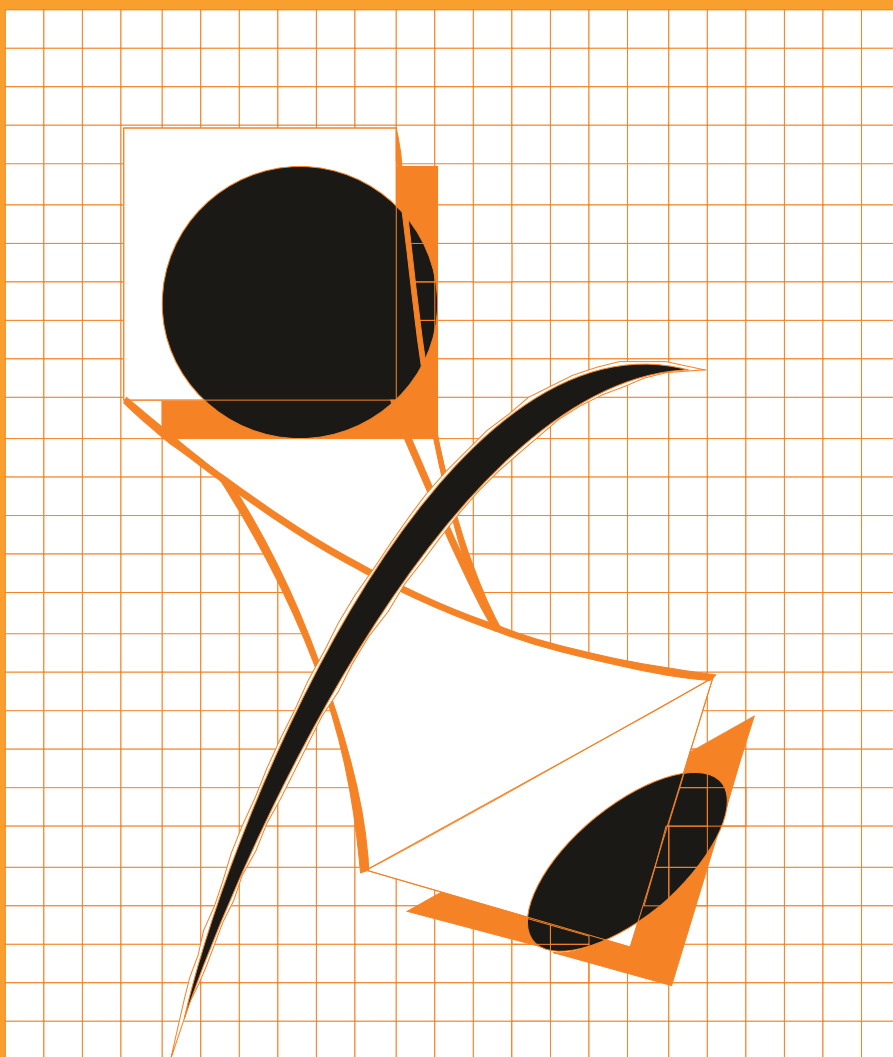


# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

# И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



**Наука**  
**Экология**  
**Технология**  
**Оборудование**  
**Печатные платы**  
**Образование**

**Science**  
**Environments**  
**Processes**  
**Equipment**  
**PC boards**  
**Training**

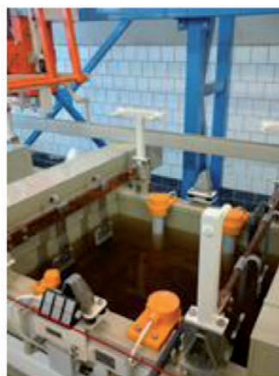


Сделано в России

PTC  RTS  
инжиниринг



- ✓ Разработка и производство современных гальванических линий;
- ✓ Комплексное оснащение гальванических производств;
- ✓ Поставка отдельных единиц оборудования и комплектующих устройств;
- ✓ Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;
- ✓ Модернизация гальванических линий;
- ✓ Разработка, изготовление и запуск АСУ технологическими процессами.



Сертификат ISO 9001

Декларация соответствия ЕАС

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>

## Редакционная коллегия

**Гл. редактор д.х.н. Кругликов С.С.**  
Российский химико-технологический  
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва  
**Зам. гл. редактора д.х.н. Винокуров Е.Г.,**  
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., Гольдин М. М., США  
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.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;  
д.т.н. Скопинцев В.Д., Москва, Россия;  
к.т.н. Смирнов К.Н., Москва, Россия;  
д.х.н. Целуйкин В.Н., Саратов, 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  
**Vinokurov E.G.,** Moscow, Russia

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraina;  
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraina;  
Davydov A.D., Moscow, Russia;  
Goldin M. M., USA  
Grigoryan N.S., Moscow, 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;  
Tseluikin V.N., Saratov, Russia;  
Vagramyan T.A., Moscow, Russia;  
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;  
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miuskaya Sq.9  
Tel.: 7(499)978-59-90,  
Fax:7(495)609-29-64  
**E-mail: gtech@muctr.ru**

## Founders

Kudryavtsev V.N.  
Mendeleev University of Chemical Technology  
of Russia, Moscow

## Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,  
Schwaebisch Gmuend, Germany

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

**Российское общество гальванотехников** [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

**Журнал** [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 4

2019 год

том 27

## Содержание

<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	<b>Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей</b> Сосновская Н. Г., Истомина Н. В., Синеговская Л. М., Розенцвейг И. Б., Корчевин Н.А.	<b>4</b>
<i>Обработка поверхности</i>	<b>Электрохимическое формирование тонкопленочных полипорфириновых покрытий, ингибирующих коррозионный процесс на электродах</b> Филимонова Ю.А., Холодков И.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.	<b>12</b>
	<b>Модификация поверхности электродов полипорфириновыми пленками для электрокаталитического восстановления кислорода</b> Тесакова М.В., Парфенюк В.И.	<b>19</b>
<i>Вопросы теории</i>	<b>Реакции на катоде при электроосаждении металлов</b> Перелыгин Ю.П., Киреев С.Ю., Кирилина Ю.Н.	<b>28</b>
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	<b>Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства</b> Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е.	<b>43</b>
	<b>Комбинированный способ извлечения меди из отработанного нитратного раствора травления с применением импульсного электролиза</b> Ларионова М. П., Соловьева Н. Д., Савельева Е. А., Ольшанская Л. Н.	<b>50</b>
	<b>Электрохимическое извлечение кадмия из нитратно-аммонийного раствора безмембранным методом</b> Кругликова Е.С., Ерохина Н.С.	<b>57</b>
<i>Информация</i>	<b>Курсы повышения квалификации</b>	<b>66-67</b>
	<b>Выставки, конференции, семинары</b>	<b>65</b>



**ELECTROPLATING & SURFACE  
TREATMENT***Published since 1992***№ 4****2019****т. 27****Contents**

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Electrodeposition of bright nickel coatings from sulfate electrolyte in the presence of isothionium salts</b> <i>Sosnovskaya N. G., Istomina N. V., Sinegovskaya L. M., Rosenzweig I. B., Korchevin N. A.</i>	<b>4</b>
<i>Surface Treatment</i>	<b>Electrochemical formation of thin polyporphyrin coatings inhibiting corrosion process on electrodes</b> <i>Y.A. Filimonova, I.V. Kholodkov, S.A. Chulovskaya, S.M. Kuzmin, V.I. Parfenyuk</i>	<b>12</b>
	<b>Modification of the surface of electrodes by polyporphyrin films for electrocatalytic reduction of oxygen</b> <i>Tesakova M.V., Parfenyuk V.I.</i>	<b>19</b>
<i>Problems of theory</i>	<b>The reactions at the cathode during the electrodeposition of metals</b> <i>Perelygin Yu. P., Kireev S. Y., Kirilin Yu.N.</i>	<b>28</b>
<i>Environment and Resources Saving</i>	<b>Complex coagulants in the process of cleaning waste water of galvanic production</b> <i>Kuzin E. N., Krutchinina N. E.</i>	<b>43</b>
	<b>Combined method for removing copper from spent nitrate etching solution using pulse electrolysis</b> <i>Larionova M. P., Solovyova N. D., Savelyeva E. A., Ol'shanskaya L. N.</i>	<b>50</b>
	<b>Electrochemical Recovery of Cadmium from Ammonium Nitrate Solutions Using Non-membrane Process</b> <i>Kruglikova E.S., Erokhina N.S.</i>	<b>57</b>
<i>Information</i>	<b>On the training courses for plating engineers Congresses, Conferences, Meetings</b>	<b>58-59 57</b>

УДК 541.13:621.357

## Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей

© Н. Г. Сосновская<sup>1</sup>, Н. В. Истомина<sup>1</sup>, Л. М. Синеговская<sup>2</sup>,  
И. Б. Розенцвейг<sup>2</sup>, Н. А. Корчевин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ангарский государственный технический университет, 665835, Иркутская область,  
г. Ангарск, ул. Чайковского, 60

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, 664033, Иркутск,  
ул. Фаворского, 1; Тел. 89646560750, e-mail: sosnina148@mail.ru

Ключевые слова: блестящее никелирование, сульфатный электролит, изотиурониевые соли, УФ спектры.

Исследована возможность получения блестящих никелевых покрытий путем введения в стандартный сульфатный электролит тиомочевины и шести ее производных – изотиурониевых солей (табл. 1), которые различаются длиной углеводородной цепи, ее строением и количеством изотиурониевых фрагментов. При плотности тока от 2 до 6 А/дм<sup>2</sup>, температуре 50±1°C и рН 5,0±0,1, но при различных концентрациях добавок, все исследуемые изотиурониевые соли давали качественные низкопористые покрытия с высоким выходом по току (табл. 2). Пористость покрытий для изученных изотиурониевых солей существенно ниже, чем при введении тиомочевины, однако однозначных корреляций влияния концентрации добавки и плотности тока на пористость не выявлено. Максимальная величина блеска, почти в 2 раза превышающая блеск покрытия, полученного в присутствии 0,5 г/дм<sup>3</sup> тиомочевины (принят за эталон), наблюдалась при использовании в качестве добавки аллизоиуронийбромида (0,5 г/дм<sup>3</sup>). 1,4-Бисизотиуронийбутен-2-дихлорид и 1,4-бисизотиуронийбутандихлорид проявили блескообразующий эффект при концентрациях, более чем на порядок ниже, чем для других добавок (табл. 2). Исследование поляризационных кривых выделения никеля (рис. 1) показывает, что для всех изученных добавок скорость разряда ионов никеля лимитируется одной и той же стадией, причем возможной причиной торможения разряда может являться участие вводимых добавок в комплексообразовании с ионами никеля. Возможность такого комплексообразования подтверждена методом УФ спектроскопии. Батохромное смещение расщепленной длинноволновой полосы (рис. 2) на 6-12 нм (d-d переход) указывает на изменение лигандного окружения иона никеля при введении тиомочевины и изотиурониевых солей.

## Electrodeposition of bright nickel coatings from sulfate electrolyte in the presence of isothiuronium salts

© N. G. Sosnovskaya<sup>1</sup>, N. V. Istomina<sup>1</sup>, L. M. Sinegovskaya<sup>2</sup>,  
I. B. Rosenzweig<sup>2</sup>, N. A. Korchevin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Angarsk state technical University, 665835, Irkutsk region, Angarsk, 60 Tchaikovsky st.

<sup>2</sup>A. E. Favorsky Irkutsk Institute of chemistry, Siberian branch of RAS, 664033, Irkutsk, 1 Favorskogo st.; Phone +79646560750, e-mail: sosnina148@mail.ru

**Key words:** bright nickel plating, sulphate electrolyte, isothiuronium salts, UV spectra.

The possibility of obtaining bright nickel coatings by introducing thiourea and six of its derivatives – isothiuronium salts, which differ in the length of the hydrocarbon chain, its structure and the number of isothiuronium fragments, into a standard sulfate electrolyte (table 1), was investigated. At current density of 2 to 6 A/dm<sup>2</sup>, a temperature of 50±10C and pH of 5,0±0,1, and different concentrations of additives, all investigated isothiuronium salts gave high-quality low-porous coatings with high current efficiency (table 2). The porosity of the coatings for the studied isothiuronium salts is significantly lower than when thiourea was introduced, but no unambiguous correlations of the effect of the additive concentration and current density on porosity were revealed. The maximum value of the brightness, almost 2 times higher than the that of the coating obtained in the presence of 0,5 g/dm<sup>3</sup> thiourea (accepted as the standard), was observed when using allisothiuronium bromide (0,5 g/dm<sup>3</sup>) as an additive. 1,4-Bisothiuronium butene-2 dichloride and 1,4-bisothiuronium butane dichloride showed a brightening effect at concentrations more than one order of magnitude lower than for other additives (table 2). The study of polarization curves of nickel (Fig. 1) shows that for all studied additives the rate of discharge of nickel ions is limited by the same stage, and the possible cause of the discharge inhibition may be caused by the participation of introduced additives in complexation with nickel ions. The possibility of such complexation was confirmed by UV spectroscopy. The bathochromic shift of the split long-wave band (Fig. 2) by 6-12 nm (d-d transition) indicates a change in the ligand environment of the nickel ion with the introduction of thiourea and isothiuronium salts.

### **Введение**

В гальванотехнике для нанесения защитно-декоративных никелевых покрытий преимущественно применяют сульфатные электролиты, которые представляют собой разновидность электролита Уоттса. С целью получения блестящих покрытий в электролит вводят различные блескообразующие органические добавки [1, 2]. Современные электролиты блестящего никелирования, рекомендованные к применению [3], содержат всего несколько типов широко применяемых добавок – сахарин, бутиндиол, хлорамин Б, соли нафталиндисульфокислоты, кумарин и некоторые другие соединения. Тиомочевина широко применяется для получения блестящих гальванических покрытий серебра, меди, цинка, кобальта. Однако для блестящего никелирования тиомочевину не применяют, хотя исследования механизма ее действия интенсивно ведутся [4-8]. Вероятно, это связано с ухудшением свойств никелевых покрытий, получаемых в ее присутствии (увеличение внутренних напряжений сжатия [8], наводороживание поверхности [7] и др.). В работах [9-12] показано, что для получения качественных блестящих никелевых покрытий можно использовать производные тиомочевины – аминзамещенные тиомочевины – тиосемикарбазиды [9, 10] и галогениды S-(2-алкокси-3-хлор-пропан)-1-тиомочевины и S,S-(2-алкоксипропан)-1,3-дитио-

мочевины [11, 12]. Нами в работах [13, 14] показана возможность применения производных тиомочевины – ненасыщенных изотиурониевых солей. Целью настоящего исследования является изучение возможности расширения применения изотиурониевых солей в технологии блестящего никелирования и исследование влияния их структуры на качество получаемых покрытий.

### **Методическая часть**

Нанесение покрытий проводили в сульфатном электролите никелирования, содержащем сульфат никеля (270 г/л), хлорид натрия (12 г/л) и борную кислоту (40 г/л). Электролит получали с использованием дистиллированной воды и реактивов марки ч.д.а. и подвергали предварительной очистке в соответствии с методикой, представленной в работе [1]. Процесс никелирования осуществляли в термостатируемой электрохимической ячейке емкостью 300 мл при температуре 50±1°C. В качестве покрываемых образцов использовали стальные пластинки (Ст3). Подготовку поверхности образцов проводили в соответствии с ГОСТ 9.305-84. Толщина никелевого покрытия составляла 20 мкм, время нанесения рассчитывали по закону Фарадея. Выход по току определяли гравиметрически с использованием медного кулонометра. pH электролита равным 5,0±0,1 поддерживали постоянным и при необходимости

корректировали добавлением раствора соляной кислоты или карбоната никеля.

Влияние плотности тока и концентрации органических добавок, а также кроющую способность используемого электролита предварительно определяли в угловой ячейке Хулла (ЯУ-270) при силе тока 1 А в течение 10 мин.

Качество покрытий оценивали визуально. Основными критериями оценки были блеск и наличие питтинга. Блеск покрытий оценивали также с использованием фотоэлектрического блескомера БФ5-45/0/45. В качестве эталона, блеск которого был принят за 100 %, служила максимально блестящая никелевая поверхность, полученная при нанесении покрытия в присутствии тиомочевины, так как действие исследуемых добавок сопоставлялось с блескообразующим эффектом тиомочевины.

Пористость получаемых никелевых покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, пропитанной растворами красной кровяной соли и хлорида натрия [1].

Поляризационные кривые электровосстановления ионов никеля получены в потенциостатических условиях при использовании потенциостата Elens в термостатированной стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали электролитический никель, вспомогательный электрод – никель марки Н0, электрод сравнения – хлоридсеребряный марки ЭВЛ-1М1.

УФ спектры сульфатного электролита с исследуемыми органическими соединениями (использовано примерно эквимольное соотношение количества ионов никеля в растворе и количества добавляемого блескообразователя) записаны на автоматическом спектрометре uv/vis Lambda 35 Perkin Elmer.

Таблица 1. Исследуемые органические добавки  
Table 1. Investigated organic additives

№ Добавки № Additives	Структура органической добавки Structure of organic additive	Название Denomination
1		Тиомочевина thiourea
2		аллилизотиуроний бромид allylthiuronium bromide
3		2-хлораллилизотиуроний хлорид 2-chloroallylthiuronium chloride
4		1-хлораллилизотиуроний хлорид* 1-chloroallylthiuronium chloride
5		1,4-бисизотиуронийбутин-2 дихлорид 1,4-bisothiuronium butyne-2 dichloride
6		1,4-бисизотиуронийбутен-2 дихлорид* 1,4-bisothiuronium butene-2 dichloride
7		1,4-бисизотиуронийбутан дихлорид 1,4-bisothiuronium butane dichloride

\*Смесь цис- и транс-изомеров (1:1) \* Mixture of cis- and trans-isomers (1:1)



**Экспериментальные результаты  
и их обсуждение**

В исследуемом электролите никелирования изучено влияние плотности тока и концентрации тиомочевины и ее производных – изотиурониевых солей на внешний вид и блеск покрытий, выход по току и пористость никеля.

В таблице 1 представлены исследуемые в качестве добавок изотиурониевые соли, которые можно разделить на две группы: добавки 2-4, содержащие  $C_3$  углеводородную цепочку и одну изотиурониевую группу, и добавки 5-7, содержащие цепочку  $C_4$  и две изотиурониевые группы.

Основная задача исследования заключалась в получении блестящих покрытий, поэтому важнейшей характеристикой образовавшихся осадков никеля был блеск. Наибольшим блеском обладали покрытия, полученные в присутствии добавки 2, блеск которых почти в 2 раза превышал блеск покрытия, полученного с использованием электролита, содержащего 0,5 г/л тиомочевины, хотя покрытия, которые показывали величину блеска 41-67 %, визуально выглядели достаточно блестящими. По блескообразующему эффекту исследованные добавки можно расположить в ряд:  $2 > 3 > 5 > 6 > 1 > 7 > 4$ . Величина блеска зависит как от концентрации добавки, так и от плотности тока.

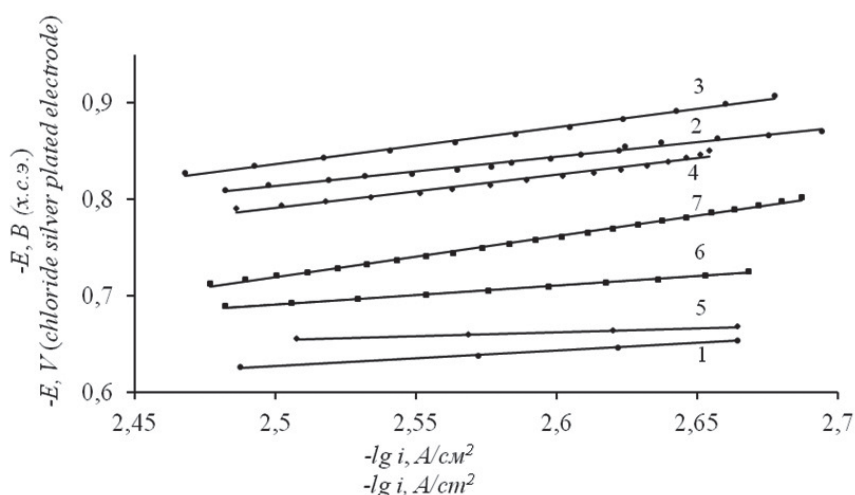
Концентрацию добавки подбирали эмпирически до получения блестящего участка на катодной пластинке в угловой ячейке Хулла. Установлено, что добавки первой группы (2-4) и добавка 5 дают блестящие и полублестящие покрытия при более высоких концентрациях (0,3-0,5 г/л), а добавки 6 и 7 дают эффект блескообразования в концентрациях более чем на порядок ниже (0,01-

0,04 г/л). В таблице 2 представлены характеристики полученных никелевых покрытий.

Для каждой исследуемой органической добавки подобрано оптимальное значение плотности тока, при которых на поверхности катода осаждалось качественное покрытие, без «подгара». Все исследуемые добавки позволяли получать качественные покрытия при плотностях тока от 2 до 6 А/дм<sup>2</sup>. Повышение плотности до 8-9 А/дм<sup>2</sup> вызвало различные изменения никелевого покрытия, такие как белые или темные пятна на поверхности и питтинг. Так для добавки 2 наблюдается резкое снижение выхода по току при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup>, что приводит к снижению качества никелевого покрытия и появлению местами белых матовых пятен.

Концентрация исследуемых изотиурониевых солей, а также плотность тока оказывают большое влияние на выход по току. При существенном включении добавки или ее продуктов электрохимических превращений в осадок металла на катоде выход по току может превышать 100 %, что наблюдается, например, при использовании добавки 5 в концентрации 0,5 г/л при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>.

Никелевые покрытия, как известно, не защищают покрываемые стальные детали электрохимически, поэтому важной характеристикой покрытия является его пористость. Никелевые покрытия, формируемые в присутствии изотиурониевых солей, обладают более низкой пористостью, чем при использовании в качестве добавки тиомочевины при тех же условиях. Наилучшие результаты получены при использовании солей 3, 5, 6, 7. Установлено, что пористость формируемых покрытий зависит не только от структуры



**Рис. 1.** Поляризационные кривые выделения никеля в полулогарифмических координатах. Номер кривых соответствует номеру добавки в таблице 1

**Fig. 1.** Polarization curves of nickel extraction in semilogarithmic coordinates. The curve numbers correspond to the additive number in table 1

Таблица 2. Характеристика полученных никелевых покрытий  
Table 2. Characteristics of the obtained nickel coatings

№ до-бавки additives number	Концен-трация добавки, г/л Concentration of the additive, g/l	Плот-ность тока, А/дм <sup>2</sup> Current density, A/dm <sup>2</sup>	Выход по току, % Current efficiency, %	Блеск, % Brightness, %	Порис-тость, пор/ см <sup>2</sup> Porosity, pore/cm <sup>2</sup>	Внешний вид покрытия Appearance of the coating
1	0,5	4	97	100	50,0	блестящее покрытие bright coating
	0,6	5	94	93	54,0	блестящее покрытие bright coating
2	0,5	2	90	138	6,0	блестящее покрытие bright coating
		5	96	185	4,1	блестящее покрытие bright coating
		8	66	83	9,6	покрытие неоднородное по блеску, с белыми пятнами the coating is non-uniform in luster, with white spots
3	0,5	4	94	130	0,7	блестящее покрытие bright coating
		5	95	136	0,4	блестящее покрытие bright coating
		6	98	115	5,0	блестящее покрытие bright coating
4	0,5	3	97	46	14,0	полублестящее покрытие semibright coating
		5	94	59	38,0	полублестящее покрытие semibright coating
5	0,3	3	93	110	6,7	блестящее покрытие bright coating
	0,5	5	102	132	3,4	блестящее покрытие bright coating
		6	88	96	15,0	блестящее покрытие, местами питтинг bright coating, places pitting
6	0,01	8	99	56	2,0	полублестящее покрытие semibright coating
	0,03	5	98	105	1,0	блестящее покрытие bright coating
7	0,04	8*	97	67	3,0	полублестящее покрытие semibright coating
	0,06	9	88	41	4,0	полублестящее покрытие, местами питтинг semibright coating, local pitting

\* При более низких плотностях тока получены матовые покрытия

\* At lower current densities, dull coatings are obtained

добавки, но и от ее концентрации и плотности тока, однако однозначной корреляции концентрация – пористость и плотность тока – пористость не наблюдается. В большинстве случаев с ростом плотности тока пористость покрытия увеличивается, а чем больше степень блеска, тем пористость более низкая.

Для изучения влияния каждой добавки на катодную поляризацию получены суммарные поляризационные кривые совместного выделения никеля и водорода в присутствии исследуемых органических соединений. В полулогарифмических координатах поляризационные кривые, как видно на рисунке 1, в определенном интервале плотностей тока имеют почти одинаковый угол наклона для всех исследованных добавок. Это указывает на то, что скорость разряда ионов никеля лимитируется одной и той же стадией. Вероятно, торможение разряда ионов никеля в присутствии изотиуруниевых солей происходит за счет образования в растворе комплексов никеля разного состава.

Для исследования возможности комплексообразования вводимых органических соединений с ионами никеля использован метод УФ спектроскопии. В УФ спектре катиона в видимой области наблюдаются две полосы поглощения низкой интенсивности при 395 и 729 нм, причем полоса 729 нм вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на две полосы 689 и 769 нм [14].

Используемый сульфатный электролит без добавок в видимой области с учетом расщепления длинноволновой полосы показывает три максимума 394, 657 и 721 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Более высокая интенсивность первой из этих полос (394 нм), как и полосы при 395 нм для катиона [14] обусловлена снятием запрета с электронных переходов в комплексах частичным смешением d- и p-орбиталей катиона никеля и переходом электрона с этих смешанных орбиталей на вакантные d-орбитали никеля [15, 16]. Положение этой полосы практически нечувствительно к лигандному окружению [17].

В УФ спектрах водных растворов применяемых лигандов проявляется интенсивное поглощение в области 195–300 нм. В спектрах растворов лигандов 1, 5, 7, в сульфатном электролите это поглощение, обусловленное интралигандными переходами, полностью сохраняется, поскольку их положение также не меняется при координации [17]. Однако дублеты длинноволновой полосы при введении добавок в электролит претерпевают bathochromic сдвиг на 6–12 нм (см. рис. 2), что указывает на изменение лигандного окружения катиона и на участие вводимых добавок в комплексообразовании.

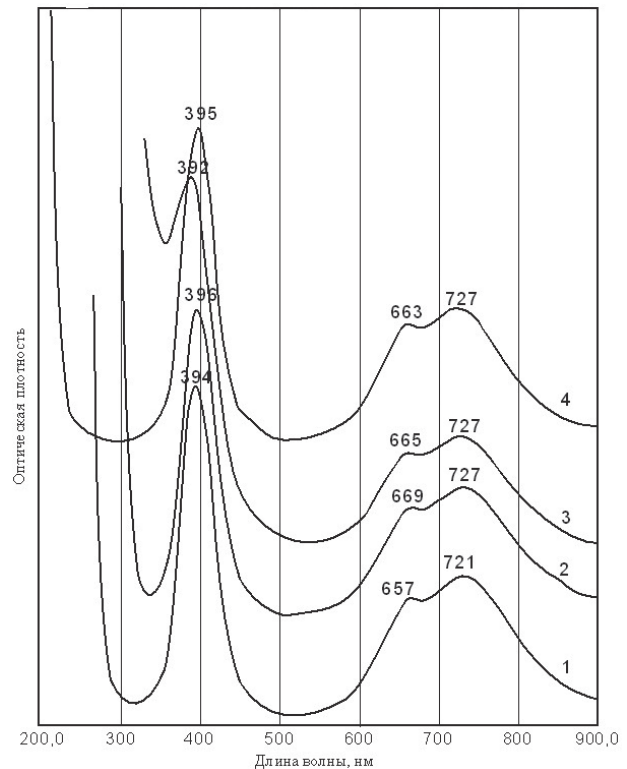


Рис. 2. УФ спектры сульфатного электролита без добавок (1), с добавкой тиомочевины (2), изотиуруниевой соли 5 (3), изотиуруниевой соли 7 (4)

Fig. 2. UV spectra of sulfate electrolyte without additives (1), with the addition of thiourea (2), isothiuronium salt 5 (3), isothiuronium salt 7 (4)

Структуру образующихся комплексов на данном этапе исследований установить невозможно. По-видимому, в качестве донорных атомов для координации положительно заряженного катиона изотиуруния с ионом никеля выступают атомы серы, а также  $\pi$ -электроны кратных связей. Учитывая, что для получения УФ спектров были использованы эквимольные смеси добавка – соль никеля, а в применяемых электролитах концентрация добавки в тысячи раз меньше концентрации ионов никеля, можно предположить, что при электролизе практически все количество вводимой добавки входит в состав комплексов, и поведение добавок необходимо рассматривать с учетом этого факта.

### Выводы

1. Установлено, что изотиуруниевые соли при введении в сульфатный электролит обладают блескообразующим действием и их эффективность зависит от структуры используемой добавки, ее концентрации и плотности тока.

2. Блестящие низкопористые покрытия с высоким выходом по току можно получить при добавлении в сульфатный электролит изотиуро-

ниевых солей при плотности тока 4-5 А/дм<sup>2</sup>, рН 5,0±0,1 и температуре 50±0,1 °С.

3. Методом УФ-спектроскопии доказано донорно-акцепторное взаимодействие вводимых добавок с катионами, что предполагает участие

комплексов никеля в электрохимических процессах.

*Спектральные данные получены с использованием материально-технической базы Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.*

### **Литература**

1. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – 192 с.
2. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Keshavars Alireza, Iglauer Stefan. Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review // Journal of Applied Electrochemistry. 2019. V.49, №9. P.847-870.
3. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: Справочник. – М.: Metallurgy. – 1987. – 736 с.
4. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Das S.C., Misra V.N. Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions // Metallurgical and materials transactions. 2005. V.36B, №12. P.737-741.
5. Вягис Ю.К., Бодкевас А.Н., Матулис Ю.В. О механизме действия тиомочевина при электроосаждении никеля // Защита металлов. 1965. Т.1, №4. С. 359-366.
6. Полукаров Ю.М., Семёнова З.В., Моисеев В.П. О состоянии серы в осадках никеля, полученных в присутствии серосодержащих добавок // Электрохимия. 1976. Т.12, №7. С. 1157-1160.
7. Полукаров Ю.М., Семёнова З.В. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1976. Т.12, №7. С. 1153-1156.
8. Скнар И.В., Скнар Ф.И., Данилов Ф.И. Закономерности электроосаждения никелевых гальванопокрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок // Вопросы химии и химической технологии. 2008. №4. С. 156-159.
9. Авт. свид. СССР № 248414, МПК с23b. Электролит блестящего и выравнивающего никелирования / Кругликов С.С., Семина Е.В., Кудрявцев Н.Т. Заявл.19.11.1968 (№1219171/22-1), опубл. 10.07.1969. Бюл. №23.
10. Милушкин А.С. Производные тиосемикарбазидов как блескообразователи и ингибиторы электрокристаллизации никеля // Защита металлов. 1993. Т.29, №2. С. 275-281.
11. Милушкин А.С., Дундене Г.В. Применение новых производных тиомочевина в качестве блес-

### **References**

1. Mamaev V. I., Kudryavtsev V. N. Nickel plating. – M.: Publishing house. D. I. Mendeleeva. – 2014. – 192 p. (in Russian)
2. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Keshavars Alireza, Iglauer Stefan. Roles of organic and inorganic additives on the surface quality, morphology, and polarization behavior during nickel electrodeposition from various baths: a review // Journal of Applied Electrochemistry. 2019. V.49, №9. P.847-870.
3. Azhogin F. F. Galvanotechnology: Handbook. – M.: Metallurgy. – 1987. – 736 p.
4. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Das S.C., Misra V.N. Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions // Metallurgical and materials transactions. 2005. V.36B, №12. P.737-741.
5. Wagis Y. K., Bokova A. N., Matulis V. On the mechanism of action of thiourea in electrodeposition of nickel // Protection of metals. 1965. V.1, №4. P.359-366. (in Russian)
6. Polukarov Yu. M., Semenova Z. V., Moiseev V. P. On the state of sulfur in nickel precipitates obtained in the presence of sulfur-containing additives // Electrochemistry. 1976. V. 12, № 7. P. 1157-1160. (in Russian)
7. Polukarov Yu. M., Semenova Z. V. Structure and mechanical properties of nickel precipitates obtained in the presence of surfactants // Electrochemistry. 1976. V. 12, № 7. P. 1153-1156. (in Russian)
8. Sknar I. V., Sknar F. I., Danilov F. I. Regularities of electrodeposition of nickel electroplating in the presence of some sulfur-containing organic additives // Questions of chemistry and chemical technology. 2008. № 4. P. 156-159. (in Russian)
9. Ed. SVID. USSR No. 248414, MPK с23b. Electrolyte of brilliant and leveling nickel plating / Kruglikov S. S., Semina E. V., Kudryavtsev N. T. 19.11.1968 (№1219171/22-1), publ. 10.07.1969. Bull.N. 23.
10. Milushkin A. S. Derivatives of thiosemicarbazides as brighteners and inhibitors of nickel electrocrystallization // Protection of metals. 1993. V. 29, № 2. P. 275-281. (in Russian)
11. Milushkin A. S. Dundene G. V. Application of new thiourea derivatives as glitter-forming



кообразующих добавок при никелировании // Защита металлов. 1991. Т.27. №2, С. 311-314.

12. Патент №1544843, СССР, МПК С25ДЗ/18. Электролит никелирования / А.С. Милушкин, Г.В. Дундене. № 4384109/31-02; заявл. 28.02.1988, опубл. 23.02.1990, Бюл. № 4.

13. Патент №2559614, МПК С25ДЗ/12. Ненасыщенные изотиуруниевые соли в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования / И.Б. Розенцвейг, Н.Г. Сосновская, А.О. Полякова, А.А. Истомина, Е.П. Леванова, В.С. Вахрина, В.А. Грабельных, Н.А. Корчевин. № 2014132336/02; заявл. 5.08.2014, опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22.

14. Иванова А.О., Сосновская Н.Г., Никонова В.С., Леванова Е.П., Попов С.И. Использование добавок изотиуруниевых солей в технологии блестящего электрохимического никелирования // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, № 4. С. 136-141.

15. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа – 1990. – 432 с.

16. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч.2. – М.: Мир. – 1987. – 443 с.

17. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – М.: Химия. – 1976. – 568 с.

additives in nickel plating // Protection of metals. 1991. T. 27, № 2. P. 311-314. (in Russian)

12. Patent No. 1544843, USSR, IPK S25 D Z / 18. The electrolyte nickel plating / A. S. Milushkin, G. V. Dundee. No. 4384109/31-02; declared. 28.02.1988, publ. 23.02.1990, Bull. N. 4.

13. Patent No. 2559614, IPC S25DZ/12. Unsaturated isothiuronium salts as components of electrolytes of brilliant nickel plating / I. B. Rosenzweig, N. G. Sosnovskaya, A. O. Polyakova, A. A. Istomina, E. P. Levanova, V. S. Vakhrina, V. A. Grabelnykh, N. A. Korchevin. No. 2014132336/02; declared. 5.08.2014, publ. 10.08.2015, Bull. N. 22.

14. Ivanova A.O., Sosnovskaya N.G., Nikonova V.S., Levanova E.P., Popov S.I. The use of isothiuronic salts as brightening additives in the technology of bright nickel electrochemical plating // Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, V. 7, № 4. P. 136-141. (in Russian)

15. Kostromina N. A., Kumok V. N., Skorik N. A. Chemistry of coordination compounds. – M.: Higher school. – 1990. – 432 p.

16. Lever E. Electronic spectroscopy of inorganic compounds. Part 2. – M.: The World. – 1987. – 443 p.

17. Dey K., Selbin D. Theoretical inorganic chemistry. – M.: Chemistry. – 1976. – 568 p.

#### Сведения об авторах

**Сосновская Нина Геннадьевна** - к.т.н., доцент, заведующий кафедрой технология электрохимических производств; 89646560750, e-mail: sosnina148@mail.ru

**Истомина Наталья Владимировна** - д.т.н., профессор, проректор по учебной работе, 89025124985, e-mail: prorector@angtu.ru

**Синеговская Лидия Михайловна** - д.х.н., профессор, 89086631286, e-mail: lida@irioch.irk.ru

**Розенцвейг Игорь Борисович** - д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии серы, 89501005925, e-mail: i\_roz@irioch.irk.ru

**Корчевин Николай Алексеевич** - д.т.н., профессор; 89501254838, e-mail: Chem2007@mail.ru

#### Information about authors

**Sosnovskaya Nina G.** - Ph.D. (Engineering), Associate Professor, head of the Dept. Technology of electrochemical production; +79646560750, e-mail: sosnina148@mail.ru

**Istomina Nataliya V.** - Doctor of Chemistry, Professor, Vice-rector for academic Affairs, +79025124985, e-mail: prorector@angtu.ru

**Sinegovskaya Lidiya M.** - Doctor of Chemistry, Professor; +79086631286, e-mail: lida@irioch.irk.ru

**Rosenzweig Igor B.** - Doctor of Chemistry, Professor, head of the laboratory of sulfur chemistry, +79501005925, e-mail: i\_roz@irioch.irk.ru

**Korchevin Nikolay A.** - Doctor of Chemistry, Professor; +79501254838, e-mail: Chem2007@mail.ru

#### Для цитирования

Н. Г. Сосновская, Н. В. Истомина, Л. М. Синеговская, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиуруниевых солей // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 4-11.

#### For citation

N. G. Sosnovskaya, N. V. Istomina, L. M. Sinegovskaya, I. B. Rosenzweig, N. A. Korchevin. Electrodeposition of bright nickel coatings from sulfate electrolyte in the presence of isothiuronium salts // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 4. P. 4-11.

УДК 544.65

## **Электрохимическое формирование тонкопленочных полипорфириновых покрытий, ингибирующих коррозионный процесс на электродах**

**© Ю.А. Филимонова<sup>1</sup>, И.В. Холодков<sup>1,2</sup>, С.А. Чуловская<sup>1</sup>,  
С.М. Кузьмин<sup>1</sup>, В.И. Парфенюк<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7; Тел. +7(920)3650627, e-mail: allergia@inbox.ru

**Ключевые слова:** ингибирование электрохимического процесса, коррозия, полипорфириновые пленки, супероксид анион-радикал, циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Показано, что методом электрохимического осаждения, инициированного супероксид анион-радикалом из растворов ДМСО (диметилсульфоксида), можно получать полипорфириновые покрытия, характеризующиеся глобулярной структурой, низкой шероховатостью и высокой сплошностью. Рассмотрено влияние структуры тетрафенилпорфиринов на ингибирование электрохимической реакции на поверхности рабочего электрода при осаждении покрытия. Предложен прекурсор для формирования перспективного антикоррозионного покрытия.

## **Electrochemical formation of thin polyporphyrin coatings inhibiting corrosion process on electrodes**

**© Y.A. Filimonova<sup>1</sup>, I.V. Kholodkov<sup>1,2</sup>, S.A. Chulovskaya<sup>1</sup>,  
S.M. Kuzmin<sup>1</sup>, V.I. Parfenyuk<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> G.A. Krestov Institute of solutions chemistry, Ivanovo, 153045, ul. Akademicheskaya, 1

<sup>2</sup> Ivanovo State University of chemical technology, 153000, Ivanovo, Sheremet'evskiy pr., 7; tel. +79203650627

**Keywords:** inhibition of the electrochemical process, corrosion, polyporphyrin films, superoxide anion-radical, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, atomic force microscopy.

It was shown that electrochemical deposition from DMSO solutions initiated by a superoxide anion radical leads to the formation of polyporphyrin coatings with a globular structure, low roughness and high continuity. The influence of the tetraphenylporphyrin structure of on the inhibition of electrochemical reaction was studied on the working electrode surface during the deposition of the coatings. A precursor for the formation of promising anticorrosion coating was proposed.

### Введение

Коррозия, приводящая к преждевременному выходу из строя многочисленных изделий и сооружений, наносит громадный ущерб экономике и может привести к серьезной угрозе безопасности окружающей среды [1, 2]. Существует много подходов, позволяющих снизить коррозионные процессы на материалах различной природы, в частности, применение органических ингибиторов. Наиболее эффективными органическими ингибиторами являются соединения, содержащие  $\pi$ -связи, фенильные кольца, двойные связи, гетероатомы (N, S, O, P) и др. [3, 4]. Как правило, это пиридины, фураны, имидазолы, тиофены и т.д. Защитный эффект органических ингибиторов зависит от их концентрации, температуры, природы соединений. В качестве ингибиторов коррозии могут использоваться соединения порфиринового ряда [5, 6]. Авторы [5] исследовали четыре производных тетрафенилпорфирина для ингибирования процесса коррозии стали N80 в высококонцентрированных солевых системах. Согласно полученным данным, порфирины с различным замещением на периферии макроцикла являются хорошими ингибиторами коррозии. При этом порфирины действовали как ингибиторы смешанного типа, адсорбировались на поверхности стали N80 и, при ингибировании коррозии, образовывали защитную пленку на поверхности стали. По мнению авторов, наивысшими ингибирующими свойствами в исследуемой серии порфиринов обладал 5,10,15,20-тетраakis(пара-гидроксифенил)порфирин. Это позволяет рассматривать класс порфиринов не только как ингибирующую добавку, но и как компонент защитного органического покрытия, формированию которых посвящено огромное количество работ [6-8]. Защитные органические покрытия представляют собой, по существу, полимерные композиты, которые чрезвычайно разнообразны по химическому составу, микро- и макромасштабной структуре и поверхностным свойствам. Развитие методов формирования полимерных покрытий [9-11] и композитов [12, 13] позволяет придавать защитному покрытию дополнительные функциональные или эстетические характеристики. Ранее нами разработан метод инициированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения прекурсоров из растворов ДМСО, приводящий к формированию компактных полипорфириновых пленок на различных поверхностях [14-16].

В настоящей работе показано, что при использовании в качестве прекурсора безметаллических гидроксифенилпорфиринов метод инициированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения позволяет получать достаточно однородные полимерные покрытия с глобулярной структурой, низкой шероховатостью и высокой сплошностью. Рассмотрено влияние структуры порфирина на

ингибирование электрохимической реакции на поверхности рабочего электрода и определен наиболее подходящий прекурсор для формирования перспективного антикоррозионного покрытия.

### Методика эксперимента

Для формирования покрытий были использованы 2H-5,10,15,20-тетраakis(мета-гидроксифенил)порфирин ( $H_2T(3-OHPh)P$ ) и 2H-5,10,15,20-тетраakis(пара-гидроксифенил)порфирин ( $H_2T(4-OHPh)P$ ). Осаждение пленок проводили из  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворов  $H_2T(3-OHPh)P$  и  $H_2T(4-OHPh)P$  в диметилсульфоксиде (ДМСО > 99,5%, Aldrich). В качестве фонового электролита использовали 0,02 М тетрабутиламмония перхлорат («ТВАР» > 98,0, Aldrich). Очистку ДМСО осуществляли методом зонной плавки, ТВАР перекристаллизовывали из этанола. Раствор порфирина готовили весовым методом на весах «Sartorius» ME215S. Осаждение полипорфириновых пленок проводили с использованием потенциостата SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France) в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали зеркально отполированный торец стеклоуглеродного стержня ( $\varnothing$  0,4 см) или ИТО (100 Ом /  $\square$ , 1,6 см<sup>2</sup>). В качестве электрода сравнения использовали каломельный электрод Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> (1 М LiCl) с капилляром Луггина, а в качестве вспомогательного электрода – диск ( $\varnothing$  2,5 см) из платинированной платины. Дегазацию рабочего раствора и насыщение его кислородом осуществляли пропуском аргона или кислорода в течение 30 минут через капиллярную трубку. При проведении электрохимического эксперимента газ пропускали над раствором. Пленки формировали в потенциодинамических и потенциостатических условиях, ингибирование электрохимических реакций при осаждении пленки исследовали методом импедансной спектроскопии. Спектроскопию электродного импеданса осуществляли при помощи аппаратного комплекса, состоящего из измерителя импеданса Solartron 1260A и потенциостата Solartron 1287A. Амплитуда синусоидального измерительного напряжения составляла величину 10 мВ в диапазоне частот от 0,1 до 100000 Гц. Результаты анализировали с использованием программ ZView2. Исследование морфологии и толщины поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленки выполняли с использованием микроскопа Solver-47- Pro. Обработка изображений проведена с помощью программного обеспечения Nova RC.

### Результаты и их обсуждение

Формирование покрытия, ингибирующего протекание электрохимического процесса на электроде выполнено из растворов в ДМСО по методике описанной ранее [17]. При осаждении пленки из растворов, насыщенных кислородом, возможно

протекающие электрохимические процессы, наблюдаемые в дегазированном растворе. В дегазированном растворе  $H_2T(3-OHPh)P$  (рис. 1 а, кривая 2) наблюдаются два необратимых процесса электровосстановления с потенциалами пиков  $-1,07$  В и  $-1,63$  В и плотностями тока фарадеевского процесса  $0,0312$  и  $0,0315$   $mA/cm^2$  соответственно. Фарадеевская составляющая процесса электроокисления, протекающего в диапазоне от  $+0,1$  до  $+0,7$  В, имеет плотность тока  $0,009$   $mA/cm^2$ . В дегазированном растворе  $H_2T(4-OHPh)P$  (рис. 1 а, кривая 3) наблюдаются два необратимых процесса электровосстановления с потенциалами пиков  $-0,98$  В и  $-1,97$  В. Плотность тока фарадеевского процесса для первого процесса электровосстановления составляет величину  $0,105$   $mA/cm^2$  и не снижается до нуля между пиками. Процесс электроокисления представлен двумя необратимыми волнами с потенциалами максимумов  $+0,13$  и  $+0,67$  В и плотностями токов фарадеевского процесса  $0,047$  и  $0,052$   $mA/cm^2$ , соответственно. В насыщенном кислородом фоновом растворе (рис. 1а, кривая 4) наблюдается квазиобратимое одноэлектронное восстановление кислорода, приводящее к электрохимическому образованию супероксид анион-радикала, стабильного в растворах ДМСО [9].

В насыщенных кислородом растворах  $H_2T(3-OHPh)P$  и  $H_2T(4-OHPh)P$  (рис. 1 б) потенциал начала процесса одноэлектронного восстановления кислорода смещается в положительную область (по сравнению с экспериментом без добавления порфирина). Кроме того, исчезает пик электроокисления супероксид анион-радикала, что указывает на быстрое протекание химической реакции между исследуемыми гидроксифенилпорфиринами и супероксидом. На циклических вольтамперограммах (рис. 1 б) по-

являются электрохимические отклики, которые нельзя отнести к редокс-поведению порфиринов или кислорода, но можно объяснить формированием соответствующих аддуктов. Циклические вольтамперограммы существенно изменяются от цикла к циклу, что связано с формированием полипорфириновой пленки на поверхности рабочего электрода. В отличие от  $H_2T(4-OHPh)P$ , для  $H_2T(3-OHPh)P$  наблюдается заметное снижение тока электровосстановления кислорода от цикла к циклу, указывающее на более выраженную пассивацию поверхности в этом случае.

Диаграммы Найквиста (рис. 2) имеют вид, характерный для протекания электрохимической реакции на межфазной границе с диффузией электроактивных частиц из объема раствора. Ингибирование электрохимических реакций при осаждении вызывает закономерное изменение диаграмм Найквиста с течением времени. Моделирование экспериментальных данных выполняли с использованием модернизированной схемы Рэндлса-Эршлера (рис. 2), которая включает в себя:

$R_s$  – объемное сопротивление электролита;

$Q_{dl}$  – элемент постоянной фазы;

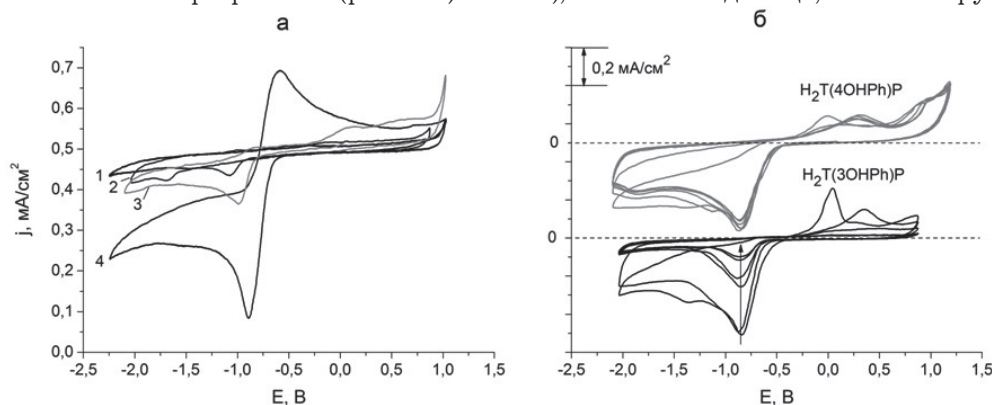
$R_p$  – сопротивление переносу заряда на межфазной границе;

$G$  – диффузионный элемент Гершера.

Элемент постоянной фазы  $Q_{dl}$  описывает емкостные свойства межфазной границы при величине параметра  $n$ , близкой к 1 (уравнение 1):

$$Q = \frac{1}{A \cdot (i\omega)^n}, \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный частотно независимый множитель;  $n$  – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ( $-1 < n < 1$ );  $i$  – мнимая единица;  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота.



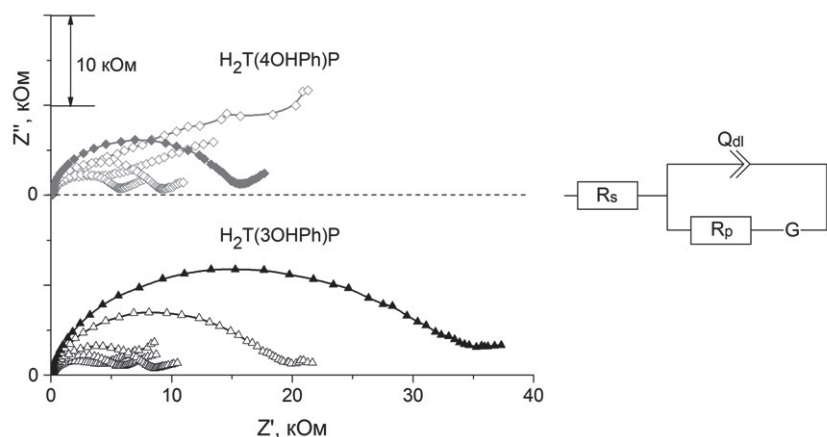
**Рис. 1.** (а) 1 – фоновый ток; 2 – дегазированный раствор  $H_2T(3-OHPh)P$ ; 3 – дегазированный раствор  $H_2T(4-OHPh)P$ ; 4 – насыщенный кислородом фоновый раствор;

(б) - насыщенные кислородом растворы порфиринов  $H_2T(3-OHPh)P$  и  $H_2T(4-OHPh)P$ . Представлены циклы с номерами: 1, 2, 5, 10, 15, 20. Скорость сканирования потенциала 20 мВ/сек.

**Fig. 1.** (а) 1 - background current; 2 - degassed porphyrin solution of  $H_2T(3-OHPh)P$ ; 3 - degassed porphyrin solution of  $H_2T(4-OHPh)P$ ; 4 - porphyrin solution saturated with oxygen;

(б) - porphyrin solution of  $H_2T(3-OHPh)P$  и  $H_2T(4-OHPh)P$  saturated with oxygen. The figure shows cycles numbered: 1, 2, 5, 10, 15, 20. The potential scan rate is equal to 20 mV/s





**Рис. 2.** Изменение диаграммы Найквиста в процессе осаждения пленок  $H_2T(3-OHPh)P$  и  $H_2T(4-OHPh)P$  и эквивалентная схема для моделирования импеданса межфазной границы. Времена: 0, 12, 24, 36, 48 минут при потенциостатическом режиме формирования пленки (потенциале  $-0,9$  В). Сплошной заливкой символа помечена диаграмма Найквиста в конце формирования пленки

**Fig. 2.** Changes in the Nyquist plot in the process of  $H_2T(3-OHPh)P$  and  $H_2T(4-OHPh)P$  films deposition and equivalent circuit for modeling the interface impedance. Times: 0, 12, 24, 36, 48 minutes with potentiostatic mode at the film formation (potential  $-0.9$  V). A solid fill of the symbol marks the Nyquist diagram at the end of the film formation

Диффузионный массоперенос моделировали элементом Геришера [18] (уравнением 2), так как электрохимическое осаждение пленки предполагает наличие химической стадии - полимеризации порфирина на поверхности электрода [9, 14].

$$G = \frac{1}{Y \cdot (k + i\omega)^{0.5}}, \quad (2)$$

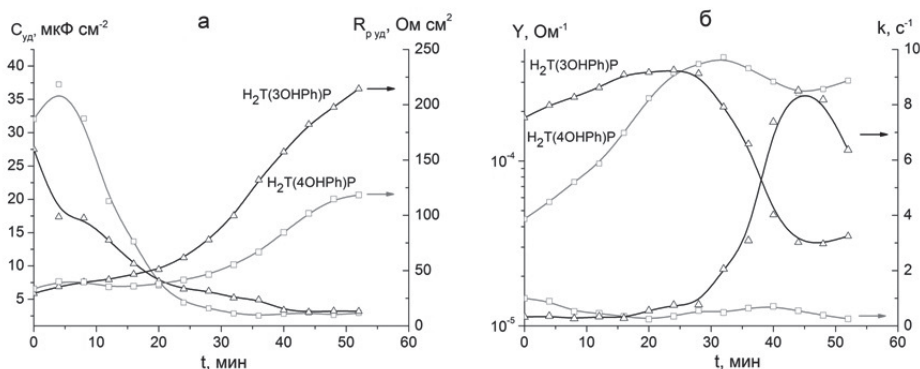
где  $Y$  – коэффициент, характеризующий проводимость диффузионного слоя,  $k$  – обобщенная константа скорости химического процесса.

Моделирование EIS данных выбранной эквивалентной схемой позволяет аппроксимировать экспериментальные данные для всех времен осаждения пленки со статистическим критерием  $\chi^2$  не более  $10^{-3}$ . По характеристикам импеданса вычислена емкость межфазной границы по методу Йовика [19].

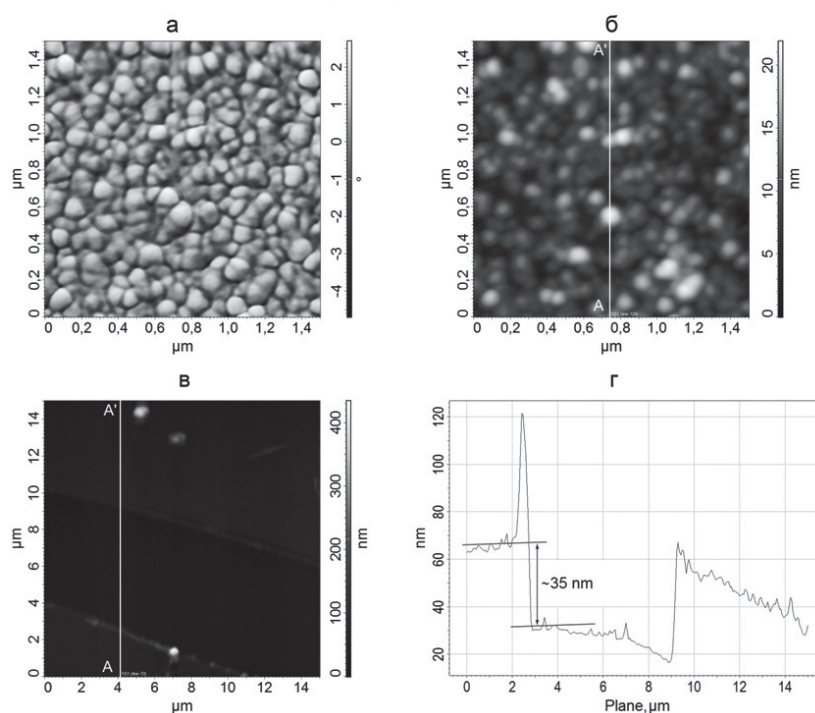
Согласно полученным данным (рис. 3), формирование пленки происходит в несколько стадий. На первой стадии происходит снижение удельной емкости межфазной границы при незначительных изменениях удельного сопротивления переноса заряда (рис. 3 а). При этом диффузионные затруднения уменьшаются, о чем свидетельствует увеличение проводимости диффузионного слоя. Такие изменения можно объяснить формированием на поверхности электрода островковой полипорфириновой пленки. По истечении 25 – 30 минут характер изменения параметров межфазной границы изменяется. Удельное сопротивление переносу заряда начинает возрастать, удельная емкость межфазной границы меняется незначительно. В случае  $H_2T(3-OHPh)P$  возрастают диффузионные ограничения и роль химических реакций (параметр  $k$ , рис. 3 б). В случае  $H_2T(4-OHPh)P$  этого не происходит. Изменения на втором этапе можно объяснить ростом сплошной полипорфириновой пленки. В конце формирования по-

ли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленки величина сопротивления переносу заряда на межфазной границе в два раза превосходит аналогичную величину для поли- $H_2T(4-OHPh)P$  пленки, что позволяет подтвердить более выраженную пассивацию поверхности в случае осаждения пленок мета-замещенного гидроксифенилпорфирина. Мы полагаем, что полученные данные указывают на более выраженную способность  $H_2T(3-OHPh)P$  к ингибированию электрохимического процесса на электроде, что позволяет рассматривать поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленки в качестве потенциального антикоррозионного покрытия.

Толщину, сплошность и морфологию поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленок на ИТО изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Согласно полученным данным, пленки поли- $H_2T(3-OHPh)P$  достаточно однородные и сформированы из близких по размеру округлых глобул (рис. 4 а). Об однородности химического состава пленки говорит хорошее соответствие изображения поверхности полипорфириновой пленки в режиме фазового контраста (рис. 4 а) топографическому изображению (рис. 4 б). Оценка толщины поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленок выполнена благодаря существенным различиям механических характеристик пленок и подложки ИТО. Это позволяет удалить участок пленки с подложки механическим способом (рис. 4 в). Анализ образовавшейся ступеньки (рис. 4 г) показывает, что при осаждении из насыщенных кислородом растворов порфирина при циклировании потенциала в диапазоне от  $-2$  до  $+1$  В (скорость развертки 20 мВ/с) за 25 циклов потенциала формируется поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленка толщиной около 35 нм. Анализ изображений методами программного обеспечения Nova RC показал, что пленка имеет глобулярную структуру с латеральным размером глобул от 40 до 200 нм, средняя шероховатость образца размером  $5 \times 5$



**Рис. 3.** Изменение характеристик межфазной границы при формировании пленок  $H_2T(3-OHPh)P$  (1) и  $H_2T(4-OHPh)P$  (2) в потенциостатическом режиме. Потенциал осаждения  $-0,9$  В относительно насыщенного каломельного электрода  
**Fig. 3.** The interface characteristics in the course of  $H_2T(3-OHPh)P$  and  $H_2T(4-OHPh)P$  films formation under potentiostatic ( $-0.9$  V) conditions



**Рис. 4.** Морфология поверхности поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленок: а - картина фазового контраста; б - топологическая картина; АСМ изображение сформированной границы между осажденной на подложке поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленкой и чистой подложкой (в); профиль высот по линии АА'

**Fig. 4.** Surface morphology of poly- $H_2T(3-OHPh)$  films deposited in potentiostatic conditions.

а – phase contrast image; б – topology image. AFM image of the boundary formed between the film deposited on the substrate and the clean substrate for poly- $H_2T(3-OHPh)P$  (в); the height profile along the AA' line for poly- $H_2T(3-OHPh)P$  (г)

мкм составляет 2,6 нм. Полученная пленка не имеет разрывов на поверхности образца.

### Заключение

В настоящей работе показано, что электрохимическое осаждение, инициированное супероксид анион-радикалом, может быть успешно применено для формирования полипорфириновых пленочных материалов. Мы продемонстрировали, что предложенный метод позволяет получать достаточно однородные полимерные покрытия, с глобулярной структурой, низкой шероховатостью и высокой

сплошностью. Показано, что ингибирование электрохимической реакции на поверхности электрода существенно зависит от структуры заместителя. Более выраженные пассивирующие свойства поли- $H_2T(3-OHPh)P$  пленки позволяют рассматривать ее в качестве перспективного антикоррозионного покрытия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 17-03-00678). Исследования электродного импеданса и морфологии поверхности проведены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхне-

Волжский региональный центр физико-химических исследований” (Федеральное государственное

бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

### Литература

1. Yang Y., Urban M.W. Self-healing polymeric materials // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7446–7467.
2. Raja P.B., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J., Ismail M.C., Kakoeei S., Rahim A.A. Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View // *Chemical Engineering Communications.* 2016. V. 203. P. 1145–1156.
3. Singh P., Chauhan D.S., Chauhan S.S., Singh G., Quraishi M.A. Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process // *Journal of Molecular Liquids.* 2019. V. 286. P. 110903–110918.
4. Gece G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 3873–3998.
5. Singh A., Lin Y., Quraishi M.A., Olasunkanmi L.O., Fayemi O.E. et al. Porphyrins as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl Solution: Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and Monte Carlo Simulations Studies // *Molecules.* 2015. V. 20. P. 15122–15146.
6. Maranhao S.L.A., Guedes I.C., Anaissi F.J., Toma H.E., Aoki I.V. Electrochemical and corrosion studies of poly(nickel-tetraaminophthalocyanine) on carbon steel // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 52. P. 519–526.
7. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review // *Corrosion Science.* 2018. V. 144. P. 74–88.
8. Lokesh K.S., de Keersmaecker M., Elia A., Depla D., Dubrueel P., Vandenaabeele P., van Vlierberghe S., Adriaens A. Adsorption of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrin onto copper substrates: Characterization and impedance studies for corrosion inhibition // *Corros. Sci.* 2012. V. 62. P. 73–82.
9. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method // *Electrochemistry Communications.* 2017. V. 83. P. 28–32.
10. Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние анодного потенциала на процесс образования полипорфириновой пленки в растворах тетракис(пара-аминофенил)порфина в дихлорметане // *Электрохимия.* 2014. Т. 50, № 5. С. 480–489.
11. Лутовац М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Влияние металла в структуре порфирина на кинетику электрополимеризации и морфологию пленок на основе гидроксифенилпорфирина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59, № 12. С. 32–39.

### References

1. Yang Y., Urban M.W. Self-healing polymeric materials // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7446–7467.
2. Raja P.B., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J., Ismail M.C., Kakoeei S., Rahim A.A. Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View // *Chemical Engineering Communications.* 2016. V. 203. P. 1145–1156.
3. Singh P., Chauhan D.S., Chauhan S.S., Singh G., Quraishi M.A. Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process // *Journal of Molecular Liquids.* 2019. V. 286. P. 110903–110918.
4. Gece G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 3873–3998.
5. Singh A., Lin Y., Quraishi M.A., Olasunkanmi L.O., Fayemi O.E. et al. Porphyrins as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl Solution: Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and Monte Carlo Simulations Studies // *Molecules.* 2015. V. 20. P. 15122–15146.
6. Maranhao S.L.A., Guedes I.C., Anaissi F.J., Toma H.E., Aoki I.V. Electrochemical and corrosion studies of poly(nickel-tetraaminophthalocyanine) on carbon steel // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 52. P. 519–526.
7. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review // *Corrosion Science.* 2018. V. 144. P. 74–88.
8. Lokesh K.S., de Keersmaecker M., Elia A., Depla D., Dubrueel P., Vandenaabeele P., van Vlierberghe S., Adriaens A. Adsorption of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrin onto copper substrates: Characterization and impedance studies for corrosion inhibition // *Corros. Sci.* 2012. V. 62. P. 73–82.
9. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method // *Electrochemistry Communications.* 2017. V. 83. P. 28–32.
10. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Effect of anodic potential on process of formation of polyporphyrin film in solutions of tetrakis(p-aminophenyl)porphin in dichloromethane // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2014. V. 50., № 5. P. 429–437.
11. Lutovac M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Metal influence in porphyrine structure on kinetic of electrodeposition and morphology of hydroxyphenylporphyrins based films. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59, № 12. P. 32–39.

12. Чуловская А.Л., Гарасько Е.В., Кравченко Т.П. Композиционный материал на основе полипропилена с биоцидными свойствами // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 3 (143). С. 115-118.
13. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Модифицирование полипропиленовых нитей с использованием наноразмерных металлсодержащих частиц, иммобилизованных в полиэтиленовой матрице // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 9-10. С. 21-27.
14. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: process characteristics and properties of the films // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 292. P. 256-267.
15. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2017. V. 21. P. 555-567.
16. Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Poly-Aminophenylporphyrin Film Formation Activated by Superoxide Anion Radical // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. P. 259-265.
17. Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Влияние режима осаждения на полупроводниковые свойства порфириновых пленок // Перспективные материалы. 2019. №6. С. 5-12.
18. Boukamp B.A., Verbraeken M., Blank D.H.A., Holtappels P. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 2539-2541.
19. Jovic V.D., Jovic B.M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl // *J. Electroanal. Chem*. 2003. V. 541. P. 1-11.

**Сведения об авторах**

- Филимонова Юлия Александровна** – аспирант; e-mail: [allergia@inbox.ru](mailto:allergia@inbox.ru)
- Холодков Игорь Владимирович** – к.ф.-м.н., доцент; e-mail: [kholodkov@isuct.ru](mailto:kholodkov@isuct.ru)
- Чуловская Светлана Альбертовна** – к.х.н., н.с. e-mail: [chulovskaya@yandex.ru](mailto:chulovskaya@yandex.ru)
- Кузьмин Сергей Михайлович** – к.х.н., с.н.с., E-mail: [smk@isc-ras.ru](mailto:smk@isc-ras.ru)
- Парфенюк Владимир Иванович** – д.х.н., проф., E-mail: [vip@isc-ras.ru](mailto:vip@isc-ras.ru)

**Для цитирования**

Ю.А. Филимонова, И.В. Холодков, С.А. Чуловская, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк. Электрохимическое формирование тонкопленочных полипорфириновых покрытий, ингибирующих коррозионный процесс на электродах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 12-18.

12. Chulovskaya A.L., Garas'ko E.V., Kravchenko T.P. Polypropylene composite material with biocidal properties // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2013. V. 27. № 3 (143). P. 115-118.
13. Prorokova N.P., Vavilova S.Y., Biryukova M.I., Yurkov G.Yu., Buznik V.M. Modification of polypropylene filaments with metal-containing nanoparticles immobilized in a polyethylene matrix // *Nanotechnologies in Russia*. 2014. V. 9, № 9-10. P. 533-540.
14. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Superoxide-assisted electrochemical deposition of Mn-aminophenyl porphyrins: process characteristics and properties of the films // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 292. P. 256-267.
15. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2017. V. 21. P. 555-567.
16. Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Poly-Aminophenylporphyrin Film Formation Activated by Superoxide Anion Radical // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. P. 259-265.
17. Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. The influence of the deposition mode on the semiconductor properties of porphyrin films // *Prospective materials*. 2019. V. 6. P. 5-12.
18. Boukamp B.A., Verbraeken M., Blank D.H.A., Holtappels P. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 2539-2541.
19. Jovic V.D., Jovic B.M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl // *J. Electroanal. Chem*. 2003. V. 541. P. 1-11.

**Information about authors**

- Filimonova Yuliya Aleksandrovna** - postgraduate student, e-mail: [allergia@inbox.ru](mailto:allergia@inbox.ru)
- Kholodkov Igor Vladimirovich** - Ph. D., associate professor e-mail: [kholodkov@isuct.ru](mailto:kholodkov@isuct.ru)
- Chulovskaya Svetlana Albertovna** - Ph. D., researcher, e-mail: [chulovskaya@yandex.ru](mailto:chulovskaya@yandex.ru)
- Kuzmin Sergey Mikhailovich** - Ph. D., senior researcher, e-mail: [smk@isc-ras.ru](mailto:smk@isc-ras.ru)
- Parfenyuk Vladimir Ivanovich** - Dr. Sci., Prof., e-mail: [vip@isc-ras.ru](mailto:vip@isc-ras.ru)

**For citation**

Filimonova Y.A., Kholodkov I.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Electrochemical formation of thin polyporphyrin coatings inhibiting corrosion process on electrodes // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2019. V. 27, № 4. P. 12-18.



УДК 544.653.1

## Модификация поверхности электродов полипорфириновыми пленками для электрокаталитического восстановления кислорода

© М.В. Тесакова<sup>1</sup>, В.И. Парфенюк<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, д. 1, тел.: +79206701514, e-mail: mvt@isc-ras.ru,

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, 153000, Шереметевский пр., д. 7, e-mail: vip@isc-ras.ru

**Ключевые слова:** модификация поверхности; полипорфириновые покрытия; замещенные тетрафенилпорфины; электрополимеризация; морфология; электрокаталитическое восстановление кислорода; электрохимический кварцевый микробаланс.

Электрохимическим методом проведена модификация поверхности электродов полипорфириновыми пленками на основе замещенных тетрафенилпорфинов: 5,10,15,20-тетраakis(р-аминофенил)порфина и 5,10,15,20-тетраakis(р-гидроксифенил)порфина. Электрополимеризация проводилась в потенциодинамическом режиме в области положительных потенциалов от 0 до +2 В с использованием метода циклической вольтамперометрии. Процесс электроосаждения полипорфиринов исследовали методом электрохимического кварцевого микробаланса. Для пленок поли-5,10,15,20-тетраakis(р-аминофенил)порфина наибольший прирост массы наблюдается в течение первого цикла (10,64 мкг), при дальнейшем циклическом изменении потенциала рост прекращается и происходит незначительное уменьшение массы электрода (рис. 2). При продолжительном циклическом изменении потенциала роста пленки поли-5,10,15,20-тетраakis(р-гидроксифенил)порфина не наблюдалось. Об этом свидетельствуют данные электрохимического кварцевого микробаланса: наибольший прирост массы происходит в продолжение 1-го цикла потенциала (3.1 мкг) (рис. 3 б, в). В процессе осаждения полипорфириновых пленок наблюдаются существенные отличия, что связано с различием в структуре порфиринов-мономеров. Для исследуемых порфиринов различия имеются не только в процессе осаждения, но также значительно отличается морфология поверхности. Для amino-замещенного тетрафенилпорфина при длительном осаждении морфология поверхности существенно меняется (рис. 4). Поверхность пленки на основе гидрокси-замещенного тетрафенилпорфина не изменяется при длительном осаждении, остается однородная с редкими образованиями неопределенной формы на поверхности (рис. 5). При использовании электродов с электроосажденными полипорфириновыми пленками в процессе электровосстановления кислорода установлено, что поли-5,10,15,20-тетраakis(р-аминофенил)порфин и поли-5,10,15,20-тетраakis(р-гидроксифенил)порфин обладают одинаковой электрокаталитической активностью (рис. 6). Наблюдаемые различия в процессе электроосаждения и морфологии пленок не сказываются на каталитической активности полученных материалов. Решающее значение оказывает структура макрогетероциклических соединений — наличие  $\pi$ -сопряженной системы, способной эффективно координировать кислород.

## Modification of the surface of electrodes by polyporphyrin films for electrocatalytic reduction of oxygen

© M.V. Tesakova<sup>1</sup>, V.I. Parfenyuk<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Russia, Ivanovo, 153045, Akademicheskaya St., 1, tel.: +79206701514, e-mail: mvt@isc-ras.ru,

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo, 153000, Sheremetevsky Prospekt, 7, e-mail: vip@isc-ras.ru

**Key words:** surface modification; polyporphyrin coatings; substituted tetraphenylporphyrins; electropolymerization; morphology; electrocatalytic reduction of oxygen; electrochemical quartz microbalance.

The electrochemical method was used to modify the surface of the electrodes with polyporphyrin films based on substituted tetraphenylporphyrins: 5,10,15,20-tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin and 5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin. Electropolymerization was carried out in the potentiodynamic mode in the region of positive potentials from 0 to +2 V using the cyclic voltammetry method. The process of electrodeposition of polyporphyrins was studied by the electrochemical quartz microbalance method. The largest mass increase of poly-5,10,15,20-tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin film is observed during the first cycle (10.64  $\mu\text{g}$ ). At further cyclic change in potential the growth stops and a slight decrease in the electrode mass occurs (Fig. 2). The growth of poly-5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin film was not observed during a continuous cyclic change of potential. This is evidenced by the data of the electrochemical quartz microbalance: the greatest mass gain occurs during the 1st potential cycle (3.1  $\mu\text{g}$ ) (Fig. 3 b, c). Significant differences are observed in the process of deposition of polyporphyrin films which is associated with a difference in the structure of porphyrin monomers. There are differences not only in the deposition process, but also in the surface morphology which is significantly different for the studied porphyrins. The surface morphology of amino substituted tetraphenylporphyrin changes significantly during prolonged deposition (Fig. 4). The surface of the film based on hydroxy substituted tetraphenylporphyrin does not change during prolonged deposition, it remains uniform with rare formations of an indefinite shape on the surface (Fig. 5). It was found that the poly-5,10,15,20-tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin and poly-5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin have the same electrocatalytic activity by using electrodes with electrodeposited polyporphyrin films in the process of oxygen electroreduction (Fig. 6). The observed differences in the process of electrodeposition and the films morphology do not affect the catalytic activity of the obtained materials. The structure of macroheterocyclic compounds is of critical importance - the presence of a  $\pi$ -conjugated system capable of reversibly coordinating oxygen.

### Введение

Одним из перспективных направлений разработки неплатиновых катализаторов для электрохимического восстановления кислорода является создание электродов, поверхность которых модифицирована макрогетероциклическими соединениями (порфиринами, фталоцианинами) и их металлокомплексами. Согласно [1], каталитическая активность порфиринов в реакции электровосстановления кислорода связана с их способностью обратимо координировать кислород

[2]. Реакция электрохимического восстановления кислорода имеет место в химических источниках тока с кислородной (воздушной) деполяризацией и сопровождается довольно сильной поляризацией катода, поэтому для ее реализации требуются достаточно активные катализаторы [1, 3].

Одним из путей получения порфирин-содержащего покрытия на поверхности электродов, является осаждение на электродах полипорфириновых пленок. Тонкие полипорфириновые пленки, проявляя высокую электропроводность,

являются потенциальной альтернативой материалов для использования в качестве электрокатализаторов не только в реакции восстановления  $O_2$  [4-6], но и в других реакциях: восстановления  $NO$  [7-8], окисления спиртов [9] и тиолов [10]. Каталитическая активность полипорфириновых покрытий зависит от многих факторов и, особенно, от электронной структуры, которая не полностью понятна, хотя и была исследована как экспериментальными, так и расчетными методами [11]. Использование электропроводящих полипорфириновых пленок связано с рядом трудностей, основным из которых является осаждение полимерной пленки на поверхности электродов [12]. Перспективным методом получения проводящих пленок на проводящей подложке является электрополимеризация электроактивных мономеров [13-15]. Преимущество электрополимеризации заключается в одношаговом синтезе полимерных покрытий, который позволяет точно контролировать толщину пленки, меняя параметры электролиза. Полипорфирины, электрополимеризованные на поверхностях электродов, придают им каталитическую активность для многих типов реакций, включая восстановление кислорода [16-18].

В настоящем исследовании электрохимическим методом на поверхности электродов получены полипорфириновые пленки на основе замещенных тетрафенилпорфиринов: 5,10,15,20-тетраakis(p-аминофенил)порфина ( $H_2T(p-NH_2Ph)P$ ) и 5,10,15,20-тетраakis(p-гидроксифенил)порфина ( $H_2T(p-OHPh)P$ ). Пленки, электроосажденные на стеклоуглеродные и ИТО электроды, плотно сцеплены с электродной поверхностью, что обеспечивает высокую электропроводность системы. Полученные полипорфириновые покрытия исследованы на каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода.

### Методическая часть

5,10,15,20-тетраakis(p-гидроксифенил)порфин и 5,10,15,20-тетраakis(p-аминофенил)порфин были получены по известным методикам [19-20]. На рисунке 1 приведены структурные формулы исследуемых порфиринов.

Процесс электрополимеризации осуществлялся в трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциодинамическом режиме с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). В качестве рабочего электрода для получения полипорфириновой пленки использовали кварцевые электроды-резонаторы, покрытые платиной. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG & G, Japan). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Противозатродом служила платиновая проволока. Электрополимеризацию проводили из свежеприготовленных растворов порфиринов в дихлорметане (ДХМ) или этаноле с добавлением фонового электролита. В качестве фонового электролита использовали тетрабутиламмония перхлорат (0,02 моль/л). Концентрация порфирина в растворе составляла  $10^{-3}$  моль/л. Циклические вольтамперограммы получали со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с.

Исследования электрокаталитических свойств полипорфириновых пленок также выполнены методом циклической вольтамперометрии в 0.1 М водном растворе гидроксида калия в атмосфере аргона и кислорода. Рабочий электрод представлял собой стержень из стеклоуглерода (СУ), боковая поверхность которого изолирована полиэтиленовой оболочкой. На торцевую поверхность электрода диаметром 4 мм методом электрохимической полимеризации осаждалась полипорфириновая пленка. Поляризующим электродом служил

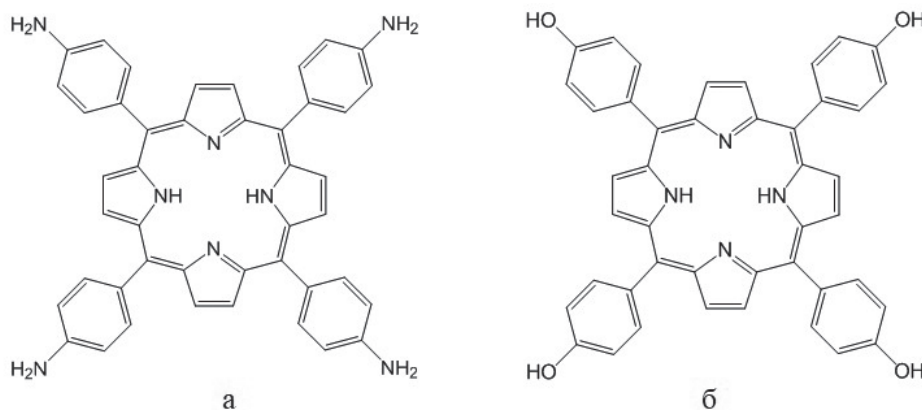


Рис. 1. Структурные формулы порфиринов: а - 5,10,15,20-тетраakis(p-аминофенил)порфина, б - 5,10,15,20-тетраakis(p-гидроксифенил)порфина

Fig. 1. Structural formulas of porphyrins: а - 5,10,15,20-tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin, б - 5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin

платиновый электрод. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). ЦВА были получены в диапазоне потенциалов 0,5 ÷ -1,2 В при скоростях сканирования потенциала 20 мВ/с. Для анализа окислительно-восстановительных процессов, протекающих на поверхности электродов с исследуемыми соединениями, и их оценки последовательно регистрировались ЦВА в электролите, насыщенном аргонном, а затем газообразным кислородом.

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа «VEGA 3 SBH» (Tescan, Чехия). Толщина пленок также определялась методом СЭМ, при этом исследовалась боковая поверхность электрода с нанесенной пленкой. Разрешение микроскопа до 3 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), ускоряющее напряжение – от 0,2 до 30 кВ, увеличение – от 3 до 1000000, ток пучка электронов – до 2 мкА. Микрофотографии поверхности полипорфириновых пленок получали при ускоряющем напряжении 5 кВ, поле обзора от 10 до 150 мкм.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полипорфириновые пленки за основе замещенных тетрафенилпорфинов получали методом электрохимической полимеризации. Электрополимеризацию проводили в потенциодинамическом режиме с использованием метода циклической вольтамперометрии. При циклическом изменении потенциала в области положительных значений от 0 до +2 В на рабочем электроде происходит осаждение полипорфириновых пленок, которые образуются в процессе электроокисления. Ранее нами получены пленки на основе металлокомплексов amino-замещенных тетрафенилпорфинов [21-23].

При осаждении пленки на основе Н2Т(р-NH<sub>2</sub>Ph)P на первом цикле ЦВА наблюдаются

три пика, соответствующие необратимым окислительным процессам (рис. 2). Первый – около 0,5÷0,8 В, можно отнести к процессу окисления порфирина-мономера с образованием радикалов и началу электрополимеризации. Дальнейший рост тока при увеличении анодного потенциала можно связать с процессом нарастания цепи олигомера. Два других, более интенсивных пика, расположенных около 1,5 В соответствуют завершению процесса электрополимеризации и обрыву олигомерной цепи. На втором цикле остается только первый пик, расположенный до 1 В. В дальнейшем пик становится менее выражен и постепенно совсем пропадает. Одновременно с записью ЦВА методом кварцевого микробаланса регистрировали изменение массы рабочего электрода (2 б, в). Для пленок поли-5,10,15,20-тетракис(р-аминофенил)порфина наибольший прирост массы наблюдается в течение первого цикла (10,64 мкг), при дальнейшем циклическом изменении потенциала рост прекращается и происходит незначительное уменьшение массы электрода. Начиная со второго цикла полипорфириновая пленка, по-видимому, достигает точки, где процесс диффузии мономера затруднен, после чего рост пленки практически прекращается. Толщина пленки, осажденной в течение 1 цикла, составляет 9,4 мкм. Толщину пленки определяли с помощью СЭМ.

Наблюдаемые колебания массы при циклическом изменении потенциала обычно объясняют как включение противоионов фоновой соли и молекул растворителя в процессе окисления, и исключение их (а также, возможно, некоторых несвязанных мономеров) во время восстановительного процесса [24].

При осаждении поли-Н2Т(р-ОНPh)P из раствора в этаноле на рабочем электроде образуется оптически прозрачная, золотистая полипорфириновая пленка. При продолжительном циклическом изменении потенциала роста пленки не наблюда-

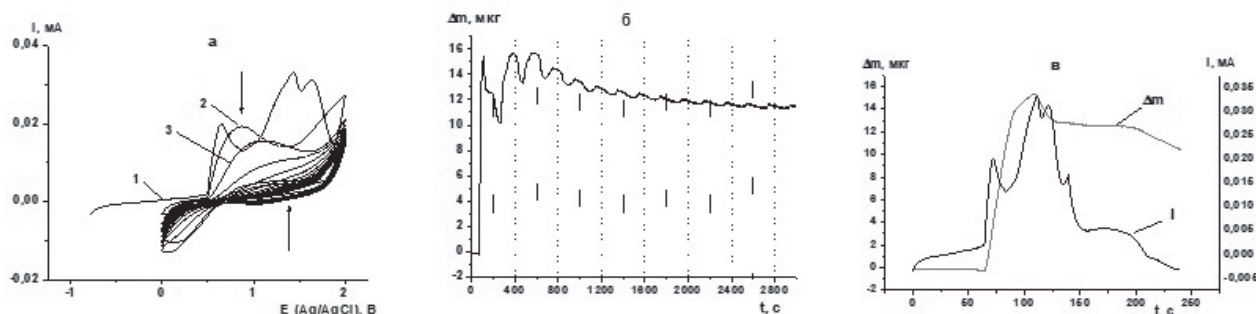


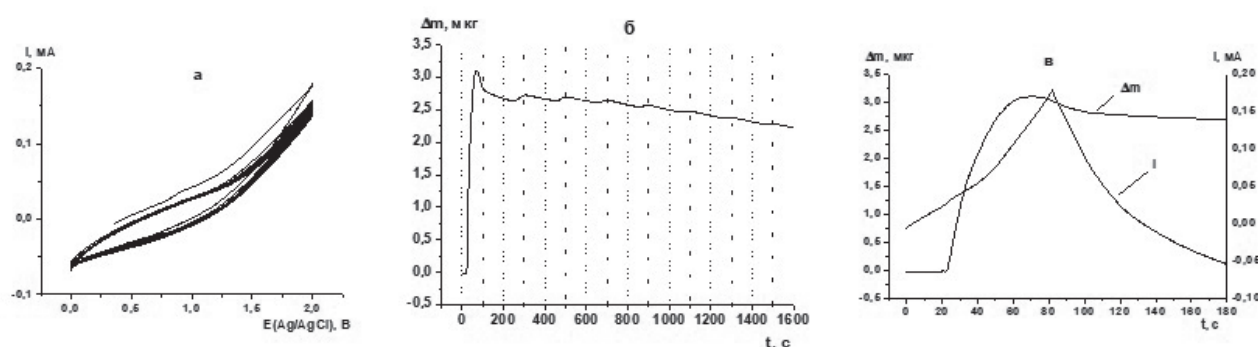
Рис. 2. а. – ЦВА процесса осаждения поли-Н2Т(р-NH<sub>2</sub>Ph)P из раствора в дихлорметане,

б. - изменение массы пленки в процессе электроосаждения,

в. – хроноамперограмма и изменение массы для первого цикла осаждения (ТВАР, Pt-электрод)

Fig. 2. The CV of poly-H2T(p-NH<sub>2</sub>Ph)P deposition from a solution in dichloromethane (a), the change in the film mass during electrodeposition in potentiodynamic conditions (b), the chronoamperogram and change in the film mass for the first deposition cycle (c);ТВАР, Pt-electrode





**Рис. 3.** а. – ЦВА процесса осаждения поли-Н<sub>2</sub>Т(р-ОНPh)Р из раствора в этаноле, б. - изменение массы пленки в процессе электроосаждения, в – хроноамперограмма и изменение массы для первого цикла осаждения (ТВАР, Pt-электрод)

**Fig. 3.** The CV of poly-H<sub>2</sub>T(p-OHPh)P deposition from a solution in ethanol (a), the change in the film mass during electrodeposition in potentiodynamic conditions (b), the chronoamperogram and change in the film mass for the first deposition cycle (c); TВАР, Pt-electrode

лось. Об этом свидетельствуют данные электрохимического кварцевого микробаласа: наибольший прирост массы происходит в продолжение 1-го цикла потенциала (3.1 мкг) (рис. 3 б, в). В дальнейшем масса пленки изменяется и к завершению 5-го цикла уменьшается на 0.5 мкг. При этом пики на ЦВА отсутствуют (рис. 3 а). Образование полимеров на основе схожих по структуре порфиринов-мономеров происходит по радикальному механизму [24-25]. Толщина пленки составляет около 80 нм.

Известно, что окислительная полимеризация замещенных тетрафенилпорфинов происходит аналогично электрополимеризации простых ароматических соединений: анилина, пиррола, фенола. Образование полипорфириновых пленок происходит с участием боковых заместителей в фенильных кольцах, при этом макрогетероцикл не затрагивается в процессе электрополимеризации [13-15, 19-25].

Как показано выше в процессе осаждения полипорфириновых пленок наблюдаются существенные различия, что связано с различием в структуре порфиринов-мономеров (различные

по природе заместители в фенильных кольцах). Для исследуемых порфиринов различия имеются не только в процессе осаждения, но также значительно отличается морфология поверхности. Для amino-замещенного тетрафенилпорфина при длительном осаждении морфология поверхности существенно меняется (рис. 4). В течение одного цикла образуется пленка, состоящая из игольчатых образований в виде «снежинок». Пленка, полученная в течение 3-х циклов, состоит из сферических образований, равномерно распределенных на поверхности электрода. На пленке, полученной в течение 5 циклов отчетливо видны шарообразные структуры. На поверхности пленки, осажденной в течение 15 циклов, заметны трещины (рис. 4 е) и отслаивание верхних слоев пленки от электрода. На уменьшение массы пленки также показывают результаты исследований методом микробаласа.

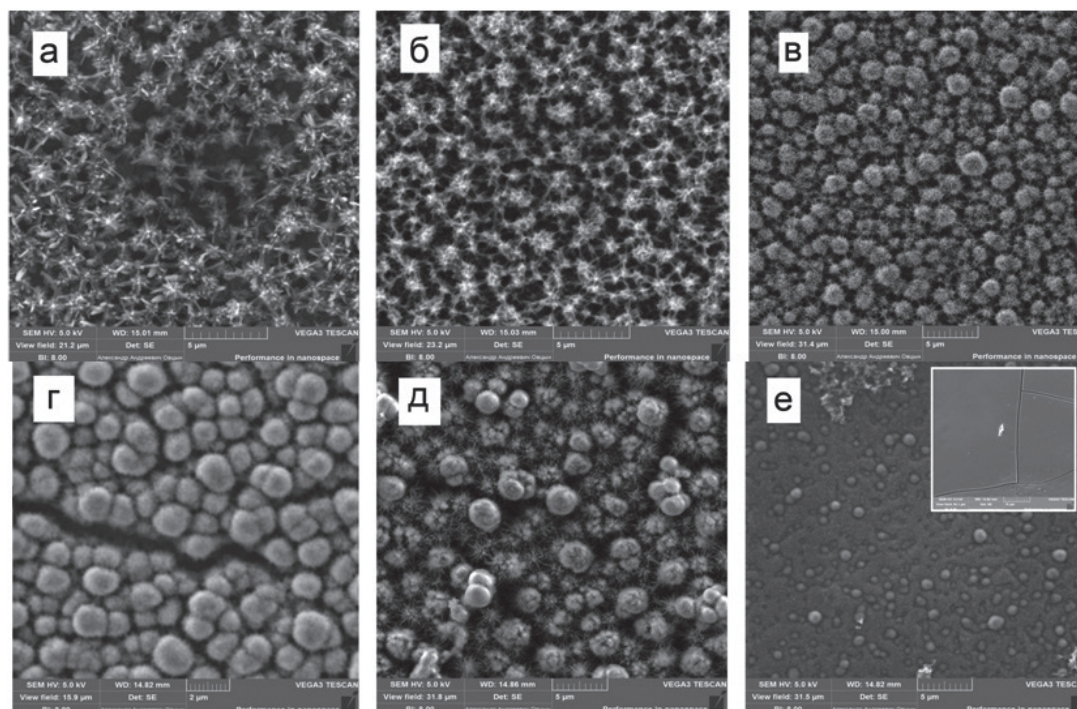
Поверхность пленки на основе гидроксизамещенного тетрафенилпорфина не изменяется при длительном осаждении, остается однородная

**Таблица 1.** Параметры процесса электровосстановления кислорода в 0,1 М водном растворе КОН на чистом СУ и на электродах, покрытых электроосажденными полипорфириновыми пленками (E<sub>нач</sub> – потенциал начала процесса электровосстановления кислорода; E<sub>1/2</sub> – потенциал полуволны; j<sub>п</sub> – плотность тока в пике).

**Table 1.** Parameters of oxygen electrodeposition process in 0,1 M KOH on pure SU and on electrodes with polyporphyrine coatings (E<sub>нач</sub> – initial oxygen electrodeposition process; E<sub>1/2</sub> – half-wave potential; j<sub>п</sub> – peak current density)

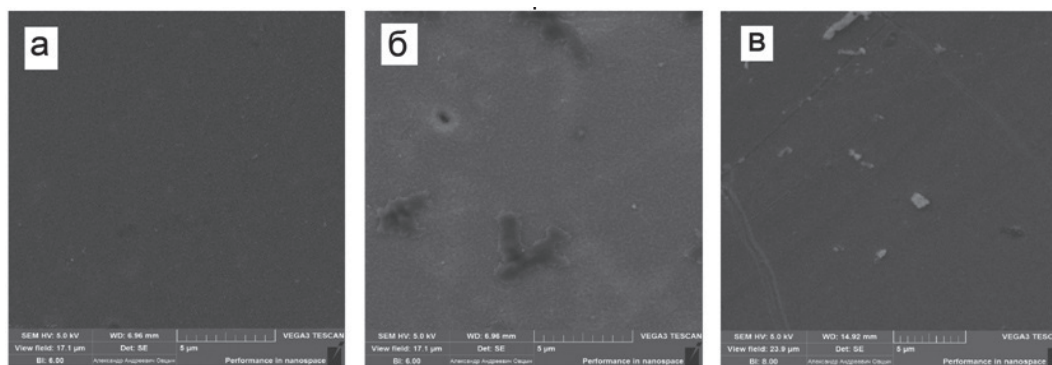
Поверхность электрода Electrode surface	E <sub>нач</sub> , В	E <sub>1/2</sub> , В	j <sub>п</sub> , mA/cm <sup>2</sup>
Стеклоуглерод Carbon glass	-0.28	-0.39	-0.40
Poly (поли)-Н <sub>2</sub> Т(р-NH <sub>2</sub> Ph)P	-0.23	-0.36	-0.72
Poly (поли)- Н <sub>2</sub> Т(р-ОНPh)P	-0.23	-0.38	-0.72





**Рис. 4.** Морфология поверхности пленки поли-Н2Т(р-НН2Ph)Р, осажденной из дихлорметана с ТВАР при разной длительности осаждения: а. – в течение 1 цикла, б. – в течение 2 циклов, в. – в течение 3 циклов, г. – в течение 5 циклов, д. – в течение 10 циклов, е. – в течение 15 циклов.

**Fig. 4.** Surface morphology of poly-H2T(p-NH2Ph)P films deposited from dichloromethane with TBAP at different deposition times: a. – during 1 cycle, b. – during 2 cycles, в. – during 3 cycles, г. – during 5 cycles, д. – during 10 cycles, е. – during 15 cycles



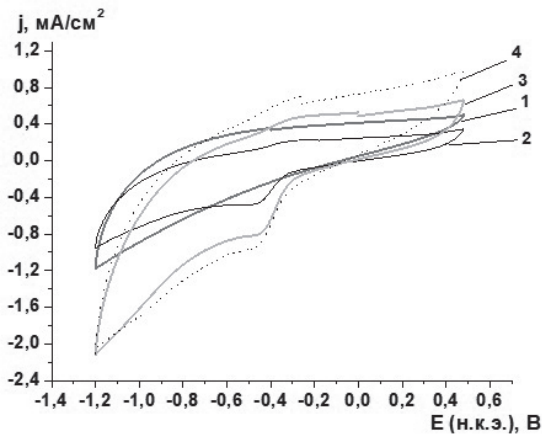
**Рис. 5.** Морфология поверхности пленки поли-Н2Т(р-ОНPh)Р, осажденной из этанола с ТВАР при разной длительности осаждения: а. – в течение 1 цикла, б. – в течение 5 циклов, в. – в течение 15 циклов.

**Fig. 5.** Surface morphology of poly-H2T(p-ONPh)P films deposited from ethanol with TBAP at different deposition times: a. – during 1 cycle, б. – during 5 cycles, в. – during 15 cycles

с редкими образованиями на поверхности неопределенной формы (рис. 5).

При использовании электродов с электроосажденными полипорфириновыми пленками в процессе электровосстановления кислорода потенциал начала электровосстановления смещен в область положительных значений по сравнению с процессом на чистом стеклотитановом электроде на 50 мВ (рис. 6). Потенциал полувольта пика тока электровосстановления кислорода также смещается в область положительных значений, плотность тока в пике воз-

растает на 44%. Такие изменения на ЦВА однозначно указывают на протекание каталитического процесса на поверхности полученных пленок. Сопоставление характеристик электрохимического процесса на двух различных пленках позволяют сравнить каталитическую активность полипорфиринов: пленки на основе Н2Т(р-НН2Ph)Р и Н2Т(р-ОНPh)Р проявляют одинаковую каталитическую активность по сравнению с чистым СУ электродом в реакции электровосстановления кислорода в щелочном растворе.



**Рис. 6.** ЦВА процесса электровосстановления кислорода в 0,1 М водном растворе KOH: 1. – на СУ в растворе, насыщенном аргоном, 2. – на СУ в растворе, насыщенном кислородом, 3. – на СУ с поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ , 4. – на СУ с поли- $H_2T(p-OHPh)P$ . Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

**Fig. 6.** CV of oxygen electroreduction process in 0.1 M KOH aqueous solution: 1. – on glassy carbon in argon-saturated solution, 2. – on glassy carbon in oxygen-saturated solution, 3. – on glassy carbon with poly- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ , 4. – on glassy carbon with poly- $H_2T(p-OHPh)P$ . The potential scan rate was  $20\text{ mVs}^{-1}$

### Литература

1. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. / Под ред. Ениколопяна Н. С. – М.: Наука, 1987. – 384с.
2. Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. Electrochemical behavior of meso-substituted iron porphyrins in alkaline aqueous media. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. V. 91. №. 12. p. 2377-2383.
3. Do M.N., Berezina N.M., Bazanov M.I., Semikin A.S., Glazunov A.V. Electrocatalytic reduction of oxygen on graphitized carbon electrode modified with 5,15-bis(pyrid-4-yl)-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphine and its CuII, FeIII complexes. // Macroheterocycles. 2015. V. 8. №. 1. p. 56-64.
4. Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst. // Nature. 1964. V. 201. p. 1212-1213.
5. Buttry D.A., Anson F.C. New strategies for electrocatalysis at polymer-coated electrodes. Reduction of dioxygen by cobalt porphyrins immobilized in Nafion coatings on graphite electrodes. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. p. 59-64.
6. Do M.N., Berezina N.M., Bazanov M.I., Gyseinov S.S., Berezina M.B., Koifman O.I. Electrochemical behavior of a number of bispyridylsubstituted

### Выводы

Исследован электрокаталитический процесс электровосстановления кислорода на стеклоуглеродных электродах, покрытых полипорфириновыми пленками. Установлено, что исследуемые полипорфириновые пленки на основе 5,10,15,20-тетраakis(р-аминофенил)порфина и 5,10,15,20-тетраakis(р-гидроксифенил)порфина обладают одинаковой электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода по сравнению с чистым СУ электродом. Наблюдаемые различия в процессе электроосаждения и морфологии пленок не сказываются на каталитической активности полученных материалов. Решающее значение оказывает структура макрогетероциклических соединений — наличие  $\pi$ -сопряженной системы, способной обратимо координировать кислород.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. А.С. Семейкину (ИГХТУ) за предоставление объектов исследования.

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием (ИГХТУ, Иваново) за предоставление оборудования для исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).*

### References

1. Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application. / Edited by N.S. Enikolopyan. — M.: Science, 1987. — 384 p.
2. Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. Electrochemical behavior of meso-substituted iron porphyrins in alkaline aqueous media. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. V. 91. №. 12. p. 2377-2383.
3. Do M.N., Berezina N.M., Bazanov M.I., Semikin A.S., Glazunov A.V. Electrocatalytic reduction of oxygen on graphitized carbon electrode modified with 5,15-bis(pyrid-4-yl)-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphine and its CuII, FeIII complexes. // Macroheterocycles. 2015. V. 8. №. 1. p. 56-64.
4. Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst. // Nature. 1964. V. 201. p. 1212-1213.
5. Buttry D.A., Anson F.C. New strategies for electrocatalysis at polymer-coated electrodes. Reduction of dioxygen by cobalt porphyrins immobilized in Nafion coatings on graphite electrodes. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. p. 59-64.
6. Do M.N., Berezina N.M., Bazanov M.I., Gyseinov S.S., Berezina M.B., Koifman O.I. Electrochemical behavior of a number of bispyridylsubstituted

porphyrins and their electrocatalytic activity in molecular oxygen reduction reaction. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2016. V. 20. p. 615–623.

7. Pontie M., Lecture H., Bedioui F. Improvement in the performance of a nickel complex-based electrochemical sensor for the detection of nitric oxide in solution. *Sens. Actuators B*. 1999. V. 56. p. 1–5.

8. Bedioui F., Trevin S., Devynck J., Lantoine F., Brunet A., Devynck M.A. Elaboration and use of nickel planar macrocyclic complex-based sensors for the direct electrochemical measurement of nitric oxide in biological media. // *Biosens. Bioelectron*. 1997. V. 12. p. 205–212.

9. Ureta-Zañartu M.S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Gutiérrez C., Marco J.F. Electrooxidation of 2-chlorophenol on polyNiTSPc-modified glassy carbon electrodes. // *J. Electroanal. Chem*. 2003. V. 553. p. 147–156.

10. Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T., Hanabusa K., Shirai H. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cationic water-soluble phthalocyaninatocobalt (II) complexes. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 1997. V. 1. p. 309–313.

11. Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Towards clarifying the N-M vibrational nature of metallo-phthalocyanines. Infrared spectrum of phthalocyanine magnesium complex: density functional calculations. // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc*. 2004. V. 60. №. 10. p. 2195–2200.

12. Durantini J., Morales G. M., Santo M., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. // *Org. Electron*. 2012. V. 13. №. 4. p. 604–614.

13. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. V. 772. p. 80–88.

14. Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Electrochemically synthesized superoxide radical anion as an activator of electrodeposition of polyporphyrin films. // *Mendelevov Communications*. 2017. V. 27. p. 470–473.

15. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method. // *Electrochemistry Communications*. 2017. V. 83. p. 28–32.

16. Shen Y., Liu J., Jiang J., Liu B., Dong S. Fabrication of metalloporphyrin-polyoxometalate hybrid film by layer-by-layer method and its catalysis for dioxygen reduction. // *Electroanalysis*. 2002. V. 14. p. 1557–1563.

17. Тесакова М.В., Носков А.В., Базанов М.И., Березина Н.М., Парфенюк В.И. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на углеродистом электроде, активирован-

porphyrins and their electrocatalytic activity in molecular oxygen reduction reaction. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2016. V. 20. p. 615–623.

7. Pontie M., Lecture H., Bedioui F. Improvement in the performance of a nickel complex-based electrochemical sensor for the detection of nitric oxide in solution. *Sens. Actuators B*. 1999. V. 56. p. 1–5.

8. Bedioui F., Trevin S., Devynck J., Lantoine F., Brunet A., Devynck M.A. Elaboration and use of nickel planar macrocyclic complex-based sensors for the direct electrochemical measurement of nitric oxide in biological media. // *Biosens. Bioelectron*. 1997. V. 12. p. 205–212.

9. Ureta-Zañartu M.S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Gutiérrez C., Marco J.F. Electrooxidation of 2-chlorophenol on polyNiTSPc-modified glassy carbon electrodes. // *J. Electroanal. Chem*. 2003. V. 553. p. 147–156.

10. Kimura M., Yamaguchi Y., Koyama T., Hanabusa K., Shirai H. Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cationic water-soluble phthalocyaninatocobalt (II) complexes. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 1997. V. 1. p. 309–313.

11. Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Towards clarifying the N-M vibrational nature of metallo-phthalocyanines. Infrared spectrum of phthalocyanine magnesium complex: density functional calculations. // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc*. 2004. V. 60. №. 10. p. 2195–2200.

12. Durantini J., Morales G. M., Santo M., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. // *Org. Electron*. 2012. V. 13. №. 4. p. 604–614.

13. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Mechanism and superoxide scavenging activity of hydroxy substituted tetraphenylporphyrins via coulometric approach. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. V. 772. p. 80–88.

14. Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. Electrochemically synthesized superoxide radical anion as an activator of electrodeposition of polyporphyrin films. // *Mendelevov Communications*. 2017. V. 27. p. 470–473.

15. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. Poly-porphyrin electrocatalytic films obtained via new superoxide-assisted electrochemical deposition method. // *Electrochemistry Communications*. 2017. V. 83. p. 28–32.

16. Shen Y., Liu J., Jiang J., Liu B., Dong S. Fabrication of metalloporphyrin-polyoxometalate hybrid film by layer-by-layer method and its catalysis for dioxygen reduction. // *Electroanalysis*. 2002. V. 14. p. 1557–1563.

17. Тесакова М.В., Носков А.В., Базанов М.И., Березина Н.М., Парфенюк В.И. Кинетические параметры электровосстановления кислорода на углеродистом электроде, активирован-



ном тетракис(4-метоксифенил)порфином и его кобальтовыми комплексами. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 13-17.

18. Носков А.В., Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И. Кинетика реакции электровосстановления кислорода на вращающемся электроде, активированном производными тетрафенилпорфина. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. №12. С. 51-54.

19. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Electrochemical determination of antioxidant properties of a series of tetraphenylporphyrin derivatives and their zinc complexes. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. p. 1034-1038.

20. Тесакова М.В., Попов И.А., Шейнин В.Б., Семейкин А.С., Парфенюк В.И., Койфман О.И. Электрохимические свойства и электрополимеризация тетракис(пара-аминофенил)порфина в дихлорметане. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. №2. С. 152-157.

21. Парфенюк В.И., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Кузьмин С.М. Электроосаждение и характеристика полипорфириновых пленок на основе Mn-комплексов аминозамещенных тетрафенилпорфинов. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 2. С. 154-164.

22. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2017. V. 21. p. 555-567.

23. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Electroconductive films based on amino-substituted tetraphenylporphyrins and their metal copper complexes. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. p. 793-803.

24. Walter M.G., Wamser C.C. Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. p. 7563-7574.

25. Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. Preparations and electrochemical characterizations of conductive porphyrin polymers. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. p. 17378-17388.

tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin and its cobalt complexes. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 86. №. 1. p. 9-13.

18. Noskov A.V., Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. Kinetics of oxygen electroreduction reaction on rotating electrode activated by derivatives of tetraphenylporphyrin. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. №. 12. p. 55-58.

19. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Electrochemical determination of antioxidant properties of a series of tetraphenylporphyrin derivatives and their zinc complexes. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. p. 1034-1038.

20. Tesakova M.V., Popov I.A., Sheinin V.B., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. Electrochemical properties and electropolymerization of tetrakis(para-aminophenyl)porphyrin in dichloromethane. // Macroheterocycles. 2013. V. 6. №. 2. p. 152-157.

21. Parfenyuk V.I., Tesakova M.V., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M. Electrodeposition and characterization of polyporphyrin films based on Mn complexes of amino substituted tetraphenylporphyrins. // Macroheterocycles. 2019. V. 12. №. 2. p. 154-164.

22. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Solvent and electrode influence on electrochemical forming of poly-Fe(III)-aminophenylporphyrin films. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2017. V. 21. p. 555-567.

23. Tesakova M.V., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Electroconductive films based on amino-substituted tetraphenylporphyrins and their metal copper complexes. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. p. 793-803.

24. Walter M.G., Wamser C.C. Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. p. 7563-7574.

25. Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. Preparations and electrochemical characterizations of conductive porphyrin polymers. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. p. 17378-17388.

#### Сведения об авторах

**Тесакова Мария Васильевна** – кандидат технических наук, научный сотрудник

**Парфенюк Владимир Иванович** - д. х. н., проф., гл. н. с.

#### Information about authors

**Mariya V. Tesakova** - c.t.s.

**Vladimir I. Parfenyuk** - PhD, professor, main scientist; e-mail: vip@isc-ras.ru  
tel: +7(4932) 33-62-64 (add. 2-27)

#### Для цитирования

Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Модификация поверхности электродов полипорфириновыми пленками для электрокаталитического восстановления кислорода // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 3. С. 19-27.

#### For citation

Tesakova M.V., Parfenyuk V.I. Modification of the surface of electrodes by polyporphyrin films for electrocatalytic reduction of oxygen // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 19-27.

УДК 621.357.6

## Реакции на катоде при электроосаждении металлов

© Ю.П. Перелыгин, С.Ю. Киреев, Ю.Н. Кирилина

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,  
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40, e-mail: pyp@pnzgu.ru

**Ключевые слова:** электрохимические и химические реакции, катод, электроосаждение металла.

Обзорная статья, посвященная электрохимическим реакциям, а также предшествующим и последующим химическим реакциям, протекающим на катоде при выделении металла из водных растворов. Учет данных электрохимических и химических реакций позволяет объяснить экстремальную зависимость катодного выхода по току металла от плотности тока.

## The reactions at the cathode during the electrodeposition of metals

© Yu. P. Perelygin, S. Y. Kireev, Yu.N. Kirilina

Penza state University, 440026, Penza, Krasnaya str., 40, e-mail: pyp@pnzgu.ru

**Key words:** electrochemical and chemical reactions, cathode, electrodeposition of metal

A review article devoted to electrochemical reactions, as well as previous and subsequent chemical reactions occurring at the cathode during the electrodeposition of metals from aqueous solutions. Taking into account the data on electrochemical and chemical reactions one can explain the extremal character of the dependence of the cathode current efficiency of the metal on the current density.

### **Введение**

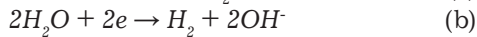
Электрохимическое осаждение металлов на катоде широко используется в гальванотехнике [1] и в гидрометаллургии [2]. Совместно с выделением металла на катоде, как правило, параллельно протекают реакции, которые оказывают влияние на катодный выход по току и качество покрытия, т.е. на эффективность процесса. Таким образом, зна-

ние этих реакций, одновременно протекающих с реакцией выделения металла, позволит теоретически объяснить экстремальную зависимость катодного выхода по току от плотности тока.

На катоде при выделении металла одновременно протекают две реакции (реакцией восстановления кислорода в первом приближении можно пренебречь, т.к. она протекает при низких



плотностях тока из-за малой концентрации кислорода в растворе), а именно выделение водорода



и осаждение металла



Если наиболее медленной для реакций (a) и (c) является стадия присоединения электрона, то согласно [3], совместное протекание независимых реакций на катоде начинается с того момента, когда потенциалы разряда ионов станут равны друг другу:

$$\begin{aligned} \varphi_0^M + (RT/z_M F) \ln a_M + \eta_M &= \\ = \varphi_0^H + (RT/z_H F) \ln a_H + \eta_H, \end{aligned}$$

где  $\varphi_0^M$  и  $\varphi_0^H$  – стандартные потенциалы металла и водорода,  $a_M$  и  $a_H$  – активности разряжающихся ионов металла и водорода в растворе,  $\eta_M$  и  $\eta_H$  – перенапряжение процесса разряда ионов металла и водорода,  $R$  – газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея,  $z$  – валентность разряжающихся ионов,  $T$  – абсолютная температура.

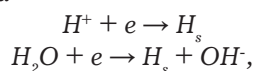
Аналогично и для совместного протекания на катоде независимых реакций (b) и (c).

Л.И. Каданер с сотрудниками [4] считал, что "...равенство потенциалов при совместном разряде ионов различного вида не может быть признано бесспорным". Данное заключение делается на основе того, что даже при разряде одного вида ионов вследствие флуктуаций их энергетического состояния и строения двойного слоя потенциал разряда будет различен. Различие потенциалов разряда отдельных ионов не удается экспериментально определить по причине использования гребней значительно больших размеров, чем размер микроучастков поверхности электрода. Таким образом, по мнению Л.И. Каданера, измеряемые потенциалы представляют собой усредненные значения потенциалов на отдельных участках электрода.

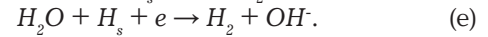
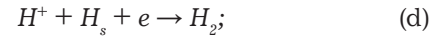
Данное заключение Л.И. Каданера приводит к выводу, что при электролитическом получении сплавов не может происходить образования покрытий, состоящих из твердых растворов или интерметаллических соединений, а должны формироваться осадки, состоящие из участков чистых металлов, что противоречит имеющимся данным [5].

Как показано в [6] переход выделения водорода по реакции (a) к реакции (b) происходит при  $pH > 7$  и зависит от материала катода и его структуры.

Выделение водорода может протекать и по двухстадийному механизму, при этом первой стадией является образование адсорбированного атома водорода



В дальнейшем протекают реакции (d) и (e) в которых наиболее медленной стадией является реакция электрохимической десорбции молекул водорода [3]:

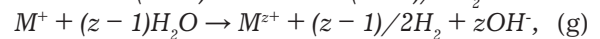
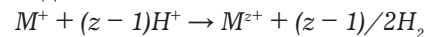


или по реакции (f) выделения водорода в которой лимитирующей стадией является реакция химической рекомбинации [3]:



Если замедленной стадией является реакция электрохимической десорбции, то с увеличением pH электролита, доля тока, затраченного на реакцию (d), линейно уменьшается, а на реакцию (e) соответственно возрастает. В случае, если лимитирующей является стадия (f), то скорость этой реакции не зависит от pH раствора [6].

В работах Козина Л.Ф., Березиной С. И. и других [7 - 9], установлено, что реакции выделения водорода и осаждение металла являются сопряженными. Данные реакции зависят друг от друга, при этом наблюдается тормозящее влияние ионов водорода на процесс выделения и других многозарядных ионов металлов, разряжающихся на катоде последовательным присоединением нескольких электронов. Это обусловлено протеканием реакции взаимодействия однозарядного иона металла с ионами водорода или молекулой воды:



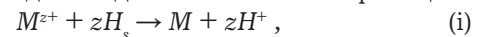
Параллельно этим реакциям протекает медленная реакция присоединения последнего электрона с образованием атома металла:



Органические вещества, содержащие в молекуле группы -ОН, -СН или -NH, вызывают облегчение разряда ионов водорода [3]. В данном случае выделение водорода происходит не вследствие разряда ионов водорода, а в результате участия в реакции органической молекулы.

Наряду с затруднением процесса осаждения металла при совместном выделении с водородом встречаются явления обратного характера. В работах Антропова Л. И., Хотяновича С.И., Красикова Б.С., Садакова Г.А., и других [10 - 14] установлено, что реакции одновременного разряда ионов водорода и металла протекают через стадию образования совместных промежуточных продуктов - гидридов.

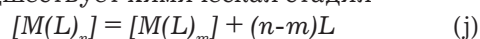
Так, при незначительной поляризации, большинство металлов платиновой группы выделяется на катоде вследствие химической реакции:



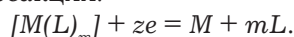
которая, очевидно, возможна, если наиболее медленной стадией выделения водорода являются ре-

акции электрохимической (d), (e) или химической (f) десорбции. По аналогичной реакции возможно и происходит включение серы, фосфора, кремния или бора в гальванические осадки металлов [15]. Возможность протекания последней реакции обусловлена величиной стандартного электродного потенциала атомарно водорода, равного  $-2,096$  В [16].

При наличии в растворе лиганда (L) в нем образуется комплексное соединение металла ( $[M(L)_n]$  - заряд комплекса опущен). При этом, комплекс, участвующий в катодном процессе, может отличаться по составу от комплекса в растворе [17]. Таким образом, стадии разряда комплекса на катоде предшествует химическая стадия

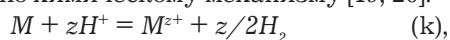


Выделение металла при этом происходит по следующей реакции:

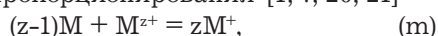


В данном случае лимитирующей может являться реакция (j), отличие которой от лимитирующей стадии диффузии разряжающегося комплекса или иона к поверхности катода – это независимость плотности предельного тока от интенсивности перемешивания электролита [3, 17]. Изменение состава комплекса, разряжающегося на катоде, по сравнению с комплексом в объеме электролита, может быть обусловлено и повышением pH прикатодного пространства [18].

На металлах, стандартный потенциал которых отрицательнее потенциала стандартного водородного электрода, выделение водорода в кислом или в щелочном электролите может происходить вследствие реакции саморастворения металла, протекающей по химическому механизму [19, 20]:



Помимо реакций (k) и (l), растворение осажденного на катоде металла может происходить и по реакции репропорционирования [1, 7, 20, 21]



что, имеет место при разряде многозарядных ионов металлов, а в практической гальванотехнике данная реакция используется в производстве печатных плат на стадии травления медной фольги [22].

### Методика эксперимента

Катодный выход по току (ВТ) определяли в стеклянной прямоугольной ячейке емкостью 200 мл, которая термостатировалась ( $\pm 1$  °С) с использованием медного кулометра. Катод – медь марки М00 (поверхность катода была равна  $(1-3) \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>), анод – платиновый. Выработка электролита по металлу не превышала 3-4%. Кислотность электролитов определяли рН-метром И-160 с точностью 0,01.

Влияние плотности катодного тока на выход по току индия изучали в электролите следующего состава (моль/л): сульфат индия 0,087, ацетат натрия 2,4, хлорид натрия 0,35 при рН равном 4,0 и температуре 20 °С, а никеля в растворе состава (моль/л): сульфат никеля 0,9 и молочная кислота (80%) 30 мл/л при рН равном 3,5 и температуре 20 °С.

### Экспериментальная часть

Как видно из таблицы, повышение плотности катодного тока от 0,1 до 0,5 А/дм<sup>2</sup> при электроосаждении индия, а при электроосаждении никеля – от 1,0 до 2,0 А/дм<sup>2</sup> способствует увеличению катодного выхода по току (ВТ) индия от 80 до 96% и никеля от 59,8 до 76,5% соответственно. По-видимому, это связано с уменьшением доли тока, идущего на образование ионов металлов более низкой степени окисления [23, 24], а, следовательно, и к уменьшению скорости реакции образования водорода по реакции (g).

Дальнейшее повышение плотности тока до 5 А/дм<sup>2</sup> приводит к снижению ВТ индия до 70% и никеля до 8,7%, что обусловлено смещением потенциала катода в область отрицательных значений потенциалов и, следовательно, увеличением доли тока, идущего на выделение водорода по реакции (b).

Таким образом, по-видимому, при осаждении индия и никеля при малых плотностях тока водород выделяется в результате химической реакции, протекающей в прикатодном пространстве, а при более высоких плотностях тока – непосредственным восстановлением на катоде.

Таблица. Влияние плотности тока на катодный выход по току индия и никеля.  
Table. Effect of current density on the cathode current output of indium and Nickel

Плотность катодного тока, А/дм <sup>2</sup> Cathode current density, A/dm <sup>2</sup>	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Выход по току индия, % In current efficiency, %	80	90	97	94	90	-	77	70
Выход по току никеля, % Ni current efficiency, %	-	-	-	59,8	76,5	50,0	-	8,7

**Вывод**

На основании приведенных выше электрохимических реакций протекающих на катоде, а также реакций, предшествующих им и последующих за ними, можно объяснить наблюдаемую при электроосаждении некоторых металлов экс-

тремальную зависимость катодного выхода по току металла от плотности тока.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 10.6563.2017/8.9.*

**Литература**

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. -352 с.
2. Баймаков Ю.В., Жулин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Metallurgy.1977. 336 с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Мир. 1967. - 856 С.
4. Электроосаждение благородных и редких металлов /Под ред. Л.И. Каданера. -Киев: Техника.1974. - 161 с.
5. Горбунова К.М., Полукаров Ю.М. Электроосаждение сплавов. // Итоги науки. Электрохимия. Электроосаждение металлов и сплавов. - М.: ВИНТИ. 1966. Вып.1. с.59-113.
6. Перельгин Ю.П. Электрохимия. Распределение тока на электроде между параллельными реакциями. - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун - та, 2016. - 95 с.
7. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. - Киев: Наук. думка, 1989. - 464 с.
8. Рагаускас Р.А., Ляуксминас В.А. Выделение водорода при разряде ионов никеля из хлоридных растворов // Электрохимия. 1987, Т. 23, №3, с. 321-328.
9. Березина С.И., Горбачук Г.А., Саггева Р.М. Влияние кислотности раствора на кинетику разряда аквакомплексов никеля из перхлоратных растворов //Электрохимия.1974. Т.10, №12. с.1882-1884.
10. Антропов Л.И. Перенапряжение водорода и природа электрохимических процессов // Журнал физической химии. 1954. Т. 28, № 7. С.1336-1352.
11. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы. - Вильнюс. Мокслас. 1976.-149 с.
12. Кужакова Г.М., Красиков Б.С. Исследование процессов катодного восстановления комплексов палладия в аммиачных и щелочных электролитах //Журнал прикладной химии. 1979. Т.52, №1. с. 76-81.
13. Садаков Г.А. Теория метастабильного состояния электрохимических процессов в гальванотехнике. М.: Машиностроение. 1991. - 96 с.
14. Собкевич В.А., Антонов С.П., Степаненко В.Г. Возможные механизмы электровосстановления палладия // Электродные процессы при

**References**

1. Kudryavtsev N. T. Electrolytic metal coatings. - Moscow: Chemistry, 1979. -352 p.
2. Baimakov, Yu V., Zhurin A. I. Electrolysis in hydrometallurgy. M.: Metallurgy.1977. 336 p.
3. Fetter, K. Electrochemical kinetics. - M.: Mir. 1967. - 856 P.
4. Electrodeposition of precious and rare metals / Ed. L. I. Kadaner. -Kyiv: Technique.1974. - 161 p.
5. Gorbunova K. M., Polukarov Yu. M. Electrodeposition of alloys. // Results of science. Electrochemistry. Electrodeposition of metals and alloys.- M.: VINITI. 1966. Issue.1. p. 59-113.
6. Perelygin Yu. P. Electrochemistry. Current distribution on the electrode between parallel reactions. - Penza: Publishing house Penz. state UN-TA, 2016. - 95 p.
7. Kozin L. F. Electrodeposition and dissolution of multivalent metals. - Kyiv: Sciences. Dumka, 1989. - 464 p.
8. Ragauskas, R. A., Liauksminas V. A. hydrogen evolution during the discharge of Nickel ions from chloride solutions, Russ. 1987. V. 23, № 3. p. 321-328.
9. Berezina S. I., Gorbachuk G. A., Ageeva R. M. Influence of acidity of solution on kinetics of discharge of Nickel aqua complexes from perchlorate solutions //electrochemistry. 1974. T.10, № 12. p. 1882-1884.
10. Antropov L. I. hydrogen Over voltage and the nature of electrochemical processes. Journal of physical chemistry. 1954. V. 28, № 7. p. 1336-1352.
11. Hotyanovich S. I. Electrodeposition of platinum group metals. - Vilnius. Mokslas. 1976. - 149 p.
12. Kuzhakov G. M., Krasikov, S. B. a study of the processes of cathodic recovery of complexes of palladium in ammonium and alkali electrolytes //Russian Journal of applied chemistry. 1979. V.52, №1. p. 76-81.
13. Sadakov G. A. Theory of metastable state of electrochemical processes in electroplating engineering. M.: Engineering. 1991. - 96 p.
14. Sobkevich V. A., Antonov S. P., Stepanenko V. G. Possible mechanisms of palladium electrical recovery // Electrode processes in electrodeposition and dissolution of metals. Kiev. Naukova Dumka. 1978. p. 48-58.

- электроосаждении и растворении металлов. Киев. Наукова думка. 1978. С. 48-58.
15. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение. 1987. - 288 с.
16. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. - М.: Изд-во МГУ. 1952. 319 с.
17. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. - Л.: Химия, 1985. - 208 с.
18. Кублановский В.С., Городинский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. - Киев: Наук. думка. 1978. - 212 с.
19. Избранные труды: Перенапряжение выделения водорода/ А.Н. Фрумкин. - М.: Наука, 1988. - 240 с. (с. 23-37).
20. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, - 1971. - Т.7. С. 5-64.
21. Вишомирский Р. М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М.: Наука, 1969. - 244 с.
22. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, 1984. - 77 с.
23. Лосев В.В. Механизм стадийных электродных процессов на амальгамах.//Итоги науки и техники. Электрохимия. - М.: ВИНТИ.1971. Т.6. С.65-164.
24. Бокрис Дж., Конуэй Б. Современные аспекты электрохимии. М.: «Мир», 1967, 305 с.
15. Sadakov, G. A., Electroplating. M.: Engineering. 1987. - 288 p.
16. Frumkin A. N., Bagotsky V. S., Iofa Z. A., Kabanov B. N. Kinetics of electrode processes. - M.: Publishing house of Moscow state University. 1952. 319 p.
17. Kravtsov, V. I. Equilibrium and kinetics of electrode reactions of metal complexes. - L.: Chemistry, 1985. - 208 p.
18. Kublanovsky V. S., Gorodinsky A. V., Belinskii, V. N., Glushak T. S. Concentration changes in near-electrode layers during electrolysis. - Kyiv: Sciences. Dumka. 1978. - 212 p.
19. Selected works: Overvoltage of hydrogen / A. N. Frumkin. - Moscow: Science, 1988.- 240 p. (p. 23-37).
20. Kolotyrkin Ya. M., Florianovich G. M. Anomalous phenomena in the dissolution of metals // Results of science. Electrochemistry. M.: VINITI, - 1971. - V. 7. p. 5-64.
21. Wyszomirski R. M. Kinetics of electrodeposition of metals from complex electrolytes. M.: Science, 1969. - 244 p.
22. Ilyin V. A. Technology of production of printed circuit boards. L.: Mechanical Engineering, 1984. -77 P.
23. Losev V. V. Mechanism of stage electrode processes on amalgams.//Results of science and technology. Electrochemistry. - M.: VINITI. 1971. V.6. P. 65-164.
24. Bokris George., B. Conway, Modern aspects of electrochemistry. M.: "Peace". 1967. 305 p.

**Сведения об авторах**

**Перельгин Юрий Петрович** – д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии;

**Киреев Сергей Юрьевич** - д.т.н., профессор, e-mail: Sergey58\_79@mail.ru, (8412)-36-82-70.

**Кирилина Юлия Николаевна** – ассистент; e-mail: pyp@pnzgu.ru

**Information about authors**

**Perelygin Yuriy. P.** - doctor of technical sciences, Professor, head of the Depart. of Chemistry

**Kireev Sergey Yu.** - doctor of technical sciences, Professor, e-mail: Sergey58\_79@mail.ru, (8412)-36-82-70.

**Kirilina Yulia N.** – assistant; tel.(8412)-36-82-70; e-mail: pyp@pnzgu.ru

**Для цитирования**

Ю.П. Перельгин, С.Ю. Киреев, Ю.Н. Кирилина. Реакции на катоде при электроосаждении металлов// Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 28-32.

**For citation**

Yu. P. Perelygin, S. Y. Kireev, Yu.N. Kirilina. The reactions at the cathode during the electrodeposition of metals // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 4. P. 28-32.



## 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)





## 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)

## СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



### ООО «ГРАНИТ-М»

Россия, 393462, Тамбовская обл., г. Уварово, ул. Большая Садовая, 29,

Тел./ факс в г. Уварово: 8(47558) 4-67-17, 4-68-98, 4-67-15

Тамбовское представительство: 392036 г. Тамбов, ул. Лаврова, д.5 кв.1

Тел./факс в г. Тамбов: 8(4752) 72-97-52

E-mail: oogranitm68@granit-m.ru • granit@tamb.ru • bark@granit-m.ru

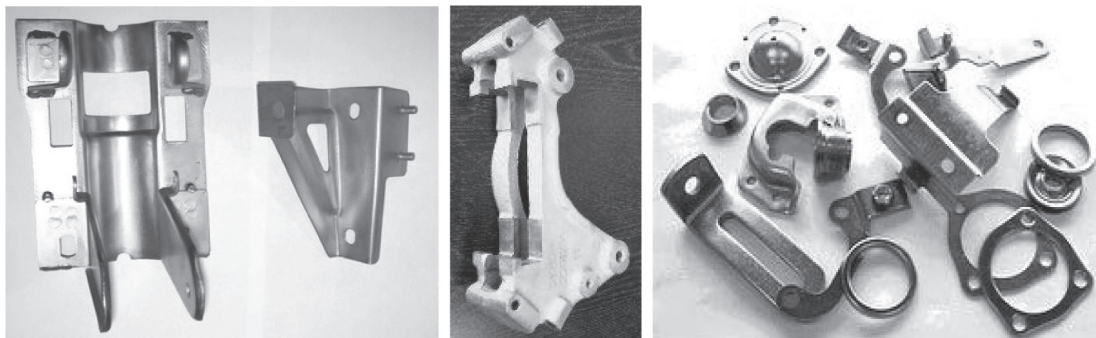
[www.granit-m.ru](http://www.granit-m.ru)

## ООО «АРБАТ»

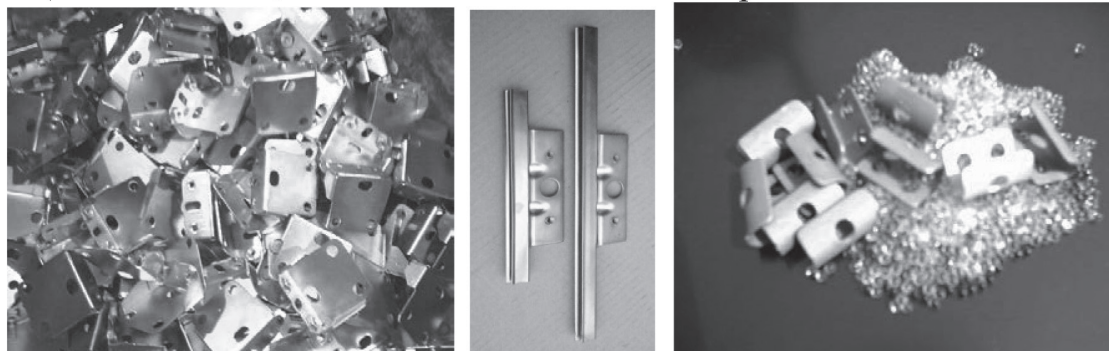
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,  
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

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»**



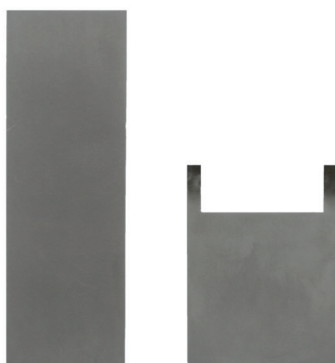
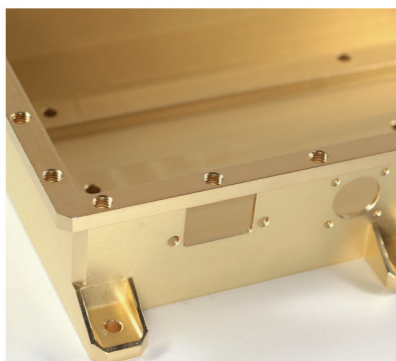


## Научно-производственное предприятие «ЭКOMET»

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, «ЭКOMET»

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)



**ЛИДЕР В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ**

Гальванические линии  
Гальванические технологии  
Защитные антикоррозионные покрытия  
Функциональные покрытия  
Декоративные покрытия  
Технологии и химикаты для производства печатных плат



**РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ  
ОТ КОМПАНИИ SCHLOETTER ИМЕЕТ  
СРОК СЛУЖБЫ ДО ДВУХ МЕСЯЦЕВ.  
А КАК ЧАСТО СВОЙ РАСТВОР  
ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ МЕНЯЕТЕ ВЫ?**

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ**



Линии гальванических покрытий  
Линии для различных технологических процессов изготовления печатных плат



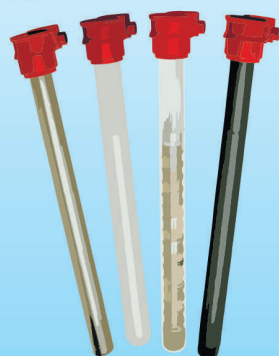
**ИННОВАЦИОННЫЕ НАСОСЫ И  
ТЕХНОЛОГИИ ФИЛЬТРОВАНИЯ**



Центробежные насосы с магнитной муфтой  
Погружные центробежные насосы  
Фильтрующие станции и оборудование,  
фильтрующие элементы



**НАГРЕВ · БЕЗОПАСНОСТЬ · КАЧЕСТВО**



Погружные нагреватели  
ROTKAPPE® / GALMATHERM® / GALMAFORM®  
Оборудование контроля и регулирования температуры и уровня  
– Датчики температуры  
– Поплавковые датчики уровня  
– Электропроводные стержневые датчики уровня  
– Контроллеры температуры и уровня  
Теплообменники SINOTHERM®



Официальный представитель в России  
компания «ХИМСНАБ», г. Казань  
+7 (843) 214-52-25 / info@chemp.ru / www.chemp.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

## АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица

Проектирование, изготовление, монтаж, пусконаладка и сервисное обслуживание гальванического и экологического оборудования любой сложности



АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица является ведущим в стране специализированным предприятием по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических покрытий. Кроме этого предприятие выпускает экологическое оборудование: системы водоподготовки, очистные сооружения, оборудование для очистки газа.



### Гальваническое оборудование

- Линии автооператорные автоматические, механизированные, ручные
- Автооператоры (подвесные, порталные, консольные)
- Средства малой механизации (ванны колокольные, УПН, ванны, емкости и т.д.)
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий
- Лабораторные установки
- Сушильные камеры
- Корзины титановые для анодов
- Установка хромирования длинномерных штоков, поршневых колец
- Запасные части для гальванического оборудования

### Экологическое оборудование

- Комплексы очистки сточных вод
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений
- Автоматизированные установки приготовления СДЯВ
- Абсорберы
- Системы приточной и вытяжной вентиляции
- Установки обезвоживания
- Установка вакуум-фильтра барабанного



Уловите свое

392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21  
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 45 04 15; Факс: +7 (4752) 53 25 03  
www.tagat.ru office@tagat.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:**

1. 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)
2. Управление параметрами работы:
  - ✓ Ток
  - ✓ Напряжение
  - ✓ Полярность
  - ✓ Запуск/останов
  - ✓ Запуск программы
3. Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
4. Протоколирование выбранных пользователем параметров АВ.
5. Ведение архива протоколов (хранение, визуализация, экспорт в файл, вывод на печать).
6. Работа с диагностическими данными (сбор, хранение, визуализация, экспорт в файл для целей удаленной диагностики, импорт из файла).
7. Возможность управления несколькими АВ одновременно.
8. Несколько уровней пользователей: оператор, технолог, администратор; управление доступом к функциональным блокам программы.

RS-485/ Ethernet/ Modbus



**Способы коммуникации:**

1. Подключение к АВ по выбору пользователя:
  - RS-485
  - TCP/IP
2. 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./факс: (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/>.

## 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 сульфаматных 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>



## ПРОГРАММА «КОРИАН»

### ПРЕДНАЗНАЧЕНА ДЛЯ:

- измерения концентрации органических добавок (в том числе и многокомпонентных) в электролитах для нанесения гальванических покрытий;
- измерения концентрации сульфатов в электролитах хромирования (время 5 – 10 мин., ошибка –5%).
- Программа работает на принципе циклической вольтамперометрии. обладает высокой чувствительностью (0.1 мл/л) и позволяет за 5 –10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок.

Программа «Кориан» адаптирована к потенциостату типа **IPC-Compact**. Программа и прибор управляются персональным компьютером. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

**В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:** прибор **IPC-Compact** - электронный блок, работающий с компьютером; -вращающийся электрод; -набор индикаторных электродов.

Программа КОРИАН, обладает высокой информативностью и позволяет:

- *осуществлять входной контроль поступающих на производство различных партий добавок;*
- *оценивать их стабильность и расход в процессе электролиза;*
- *оценить эффективность действия добавки в процентном выражении;*
- *определять количество и периодичность дозировки добавок;*
- *производить оценку степени очистки от органических загрязнений;*
- *определение стабильности и эффективности действия органической добавки.*

Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы. В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах: *в электролите сернокислого меднения; в слабокислом и щелочном нецианистом электролитах цинкования*

125047, Москва, Миусская пл.,д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП, тел.: 8(499)978-59-90, факс:8(495)609-29-64; E-mail:gtech@muctr.ru; lns42@bk.ru

УДК 628.31

## **Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства**

© **Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,  
Москва, Миусская пл., 9; e.n.kuzin@mail.ru 8 495-495-21-71

**Ключевые слова:** сточные воды, ильменит, комплексный коагулянт, эффективность очистки, скорость фильтрации

Предложена технологическая схема получения комплексных коагулянтов из крупнотоннажного сырья. В процессе сернокислотной переработки ильменитового концентрата получены образцы комплексных коагулянтов. Методом атомно-эмиссионного анализа с СВЧ связанной плазмой изучен химический состав исходного сырья (табл. 1), а также влияние соотношения ильменит: серная кислота на содержание активных компонентов в составе растворов и твердых продуктов (табл. 2). Доказана возможность получения растворов, содержащих в себе 2 вида восстановителей – соединения железа (II) и соединения титана (III) с варьируемым содержанием основных компонентов. Проведена оценка эффективности комплексных коагулянтов в сравнении с традиционным сульфатом железа на модельной сточной воде. Доказана высокая эффективность комплексных реагентов по отношению к ряду загрязняющих веществ (рис. 1). Отмечено увеличение скорости осаждения и фильтрации осадков при использовании комплексных коагулянтов (рис. 2). Увеличение скорости оседания и фильтрации осадков обусловлены процессами специфического гидролиза соединений титана, а также явлениями зародышеобразования на поверхности нерастворимых продуктов гидролиза соединений титана. Испытания комплексных коагулянтов на реальной сточной воде гальванического производства республики Удмуртия показали высокую эффективность предлагаемых реагентов (табл. 3) по удалению соединений тяжелых металлов и взвешенных веществ, а также существенное увеличение скорости фильтрации осадка (рис. 3). Подтвержден синергетический эффект соединений титана и железа в составе комплексного коагулянта. Полученные результаты позволяют расширить линейку коагулянтов, для процессов водоочистки сточных вод различного состава.

## **Complex coagulants in the process of cleaning waste water of galvanic production**

© **E. N. Kuzin, N. E. Krutchinina**

Russian University of Chemical Technology D. I. Mendeleev 125047, Moscow,  
Miuskaya sq., 9 e.n.kuzin@mail.ru 8 495-495-21-7

**Keywords:** wastewater, ilmenite, complex coagulant, cleaning efficiency, filtration rate

A technological scheme for obtaining complex coagulants based on large-tonnage raw materials is proposed. In the process of sulfuric acid processing of ilmenite, samples of complex coagulants were obtained. The method of atomic-emission analysis with microwave-coupled plasma was used to study the chemical composition of the feedstock (table 1), as well as the effect of the of ilmenite sulfuric acid ratio on the content of active components in the solutions and solid products (table 2).

The possibility of obtaining solutions containing 2 types of reducing agents - ferrous and titanium (III) compounds, with varying content of the main components. The effectiveness of complex coagulants was evaluated in a comparison with traditional ferrous sulfate on model wastewater. High efficiency of complex reagents with respect to most pollutants (Fig. 1) has been proved. As a result of the experiments, an increase in the sedimentation rate and filtration of the sediments was observed when complex coagulants were used (Fig. 2).

The increase in the sedimentation rate and sediment filtration is due to the processes of specific hydrolysis of titanium compounds, as well as the phenomena of nucleation on the surface of insoluble hydrolysis products of titanium compounds. Tests of complex coagulants on real wastewater from the electroplating industry of the Republic of Udmurtia have shown high efficiency of the proposed reagents (table 3) for removing heavy metal compounds and suspended solids, as well as a substantial increase in sediment filtration rate (Fig. 3).

In addition, the synergistic effect of titanium and iron compounds in the complex coagulant was confirmed. The results will allow to expand the range of coagulants for wastewater treatment processes of different composition.

### **Введение**

Неотъемлемой частью большинства современных производств является использование аппаратов с особыми требованиями к рабочим поверхностям. Так, например, в химической промышленности обязательным является требование коррозионной стойкости поверхности, а в машиностроении - повышенная прочность и сопротивление к истиранию. С целью придания узлам специальных свойств большинство машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий оснащены участками нанесения гальванических покрытий.

С точки зрения воздействия на окружающую природную среду сточные воды гальванического производства являются одними из самых опасных. Высокие концентрации тяжелых металлов, растворенных солей, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ обуславливают необходимость их обязательной предварительной очистки.

Несомненно, что наиболее распространенным способом первичной очистки сточных вод является их физико-химическая обработка. На первой стадии в обрабатываемую сточную воду вносят щелочной агент (известь) до достижения рН сточной воды 8,0 – 8,5. Большинство соединений металлов (кроме Cr (VI)) переходят в нерастворимые формы гидроксидов и оседают в процессе отстаивания или отделяются флотацией или фильтрацией. После прохождения стадии нейтрализации в сточную воду вводят коагулянт (флокулянт) для

интенсификации процесса осаждения нерастворимых соединений металлов. Обычно в качестве коагулянтов применяют соединения железа и алюминия. Несмотря на высокую эффективность и низкую стоимость, традиционные реагенты имеют существенные недостатки: вторичное загрязнение воды ионами Al или Fe, образование значительных объемов труднофильтруемых шламов [1], снижение эффективности коагулянтов на основе солей алюминия при низких температурах [2].

С целью повышения качества очистки и снижения себестоимости реагентов набирают популярность кремний- и титансодержащие реагенты [3-6]. Алюмокремниевый коагулянт-флокулянт (далее АКФК) является комплексным высокоэффективным реагентом, получаемым из побочных продуктов обогащения апатит-нефелиновых руд (нефелиновый концентрат). Существенным недостатком растворов АКФК является их склонность к гелированию и низкое содержание активного компонента [3]. В последнее время все чаще встречается информация о возможности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки природных и сточных вод различного происхождения [4-6].

Основной задачей данной работы является разработка технологии комплексного коагулянта на основе минерального сырья и оценка возможности его использования в процессах очистки сточных вод гальванического производства.

### Методика эксперимента

В качестве исходного сырья для получения комплексного коагулянта был использован некондиционный (частично лейкоксенизированный) ильменит Ильшанского месторождения (Республика Крым).

Предварительно измельченный ильменитовый концентрат обрабатывали 80 %-ной серной кислотой при нагревании (200 °С) в течение 2-4 часов [7], при различных соотношениях Т:Ж. Полученную пульпу растворяли в воде, остаточную серную кислоту нейтрализовали железным скрапом (стружка Ст3) и фильтровали.

Содержание металлов в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с СВЧ связанной плазмой «СпектроСкай». Определение содержания ионов хрома (VI) проводили спектрофотометрически по методике с дифенилкабазидом на приборе DR 2800 (HACH USA). Химический анализ твердых веществ проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSDX-Max Inca Energy.

Содержание взвешенных веществ измеряли на турбидиметре HANNA HI 98703 (USA).

Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе фирмы VELP при времени быстрого перемешивания 2 минуты, медленного перемешивания (хлопьеобразование) – 8 минут, седиментации – 30 минут. Дозу коагулянта подбিরали экспериментально.

В качестве образца воды была использована модельная сточная вода, содержащая тяжелые металлы в количестве 10 мг/л по Cr (III); Cr (VI); Cu (II); Ni (II), pH 4,1. Значение pH воды корректировали до уровня 7,5 – 8,0 с последующим введением коагулянта и оценкой эффективности осаждения тяжелых металлов после фильтрования образцов на фильтре «Синяя лента».

Испытания образца комплексного коагулянта проводили на реальной сточной воде участка нанесения гальванических покрытий предприятия республики Удмуртия.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Химический состав образца ильменита, использованного в экспериментах, представлен в таблице 1.

В соответствии с данными таблицы 1 было рассчитано количество серной кислоты, необходимое для вскрытия минерала по реакции:



Согласно литературным данным, содержание соединений титана в коагулянте не должно превышать 15 % [8]. В результате ряда предварительных исследований было установлено, что оптимальное содержание соединений титана в составе коагулянта составляет 5 - 7,5 % масс. Полученные растворы, содержащие растворенные соли титана и железа, фильтровали и высушивали при температуре 60 °С с целью предотвращения процессов гидролиза

Таблица 1. Химический состав (мас.%) образца ильменита  
Table 1. Chemical composition of ilmenite

Элемент Element	O	Al	Si	Ti	Fe
%	34,57	0,37	0,52	30,75	33,80

Таблица 2. Химический состав (мас.%) образцов комплексных коагулянтов  
в зависимости от условий получения

Table 2. Chemical composition of complex coagulants as a function of preparation conditions

Образец № Sample №	Т:Ж Solid:liquid	TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, % масс. (mass.)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, % масс. (mass.)	Актив. комп. по сумм. оксидов, % Activ.compl. as sum. Of oxides, %	Свободная серная кис- лота, г/л Free sulfuric acid, g/l	Нераств. часть, % Insoluble part, %
1	1:2	13,19	86,71	28,32	0,10	0,1
2	1:4	5,54	94,36	26,41	0,12	0,1
3	1:6	3,48	96,42	25,89	0,11	0,1
4	1:8	2,52	97,38	25,65	0,11	0,1



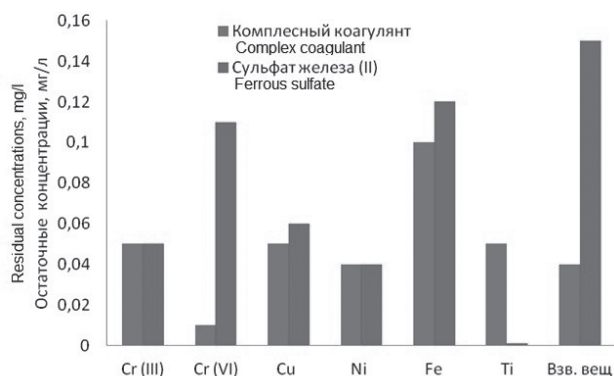


Рис. 1. Остаточные концентрации ионов тяжелых металлов

Fig.1. Residual concentrations of heavy metal ions

соединений железа и титана в составе продукта [9]. Данные о содержании основных компонентов в составе сухих продуктов в зависимости от условий их получения, представлены в таблице 2.

Таким образом, получены образцы комплексного коагулянта (далее КК) с содержанием активных компонентов (по сумме оксидов Ti и Fe) от 25,6 до 28,3 %.

Для дальнейшего применения были использованы растворы (исключая процесс сушки) с целью сохранения максимального количества соединений титана (III) [10], которые окисляются в процессе сушки [7]. Соединения титана (III) являются высокоэффективным восстановителем соединений хрома (VI) в широком диапазоне pH, повышая общую эффективность очистки сточной воды [11].

Комплексный коагулянт (образец № 2) испытывали на модельной сточной воде, содержащей ионы тяжелых металлов (Cr, Ni, Cu). В качестве образца сравнения использовали традиционно используемый в качестве восстановителя  $FeSO_4$ . Данные по остаточным концентрациям тяжелых металлов после обработки коагулянтами при дозе 25 мг/л по сумме оксидов представлены на диаграмме (рис. 1).

В процессе осаждения и фильтрации осадка было отмечено, что хлопья, образующиеся при использовании комплексного коагулянта, оседали быстрее, осадок имел более крупную и рыхлую структуру и легче фильтровался, не забивая фильтр. Данные по скорости оседания и фильтрации осадка приведены на графике (рис. 2).

Из данных рис. 1 и 2 видно, что наличие соединений титана в составе коагулянта придает полученным реагентам ряд преимуществ по сравнению с сульфатом железа (II). Полученные результаты соответствуют данным, опубликованным в литературных источниках [12-18].

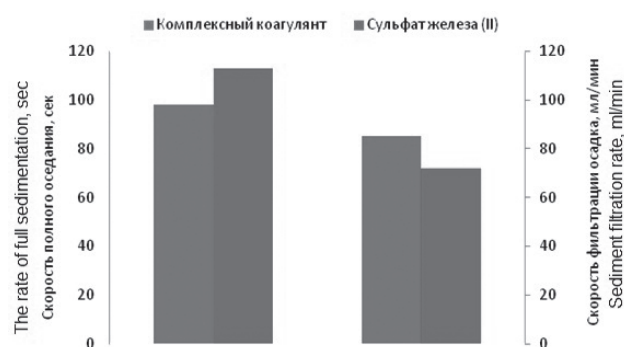


Рис. 2. Скорость осаждения и фильтрации осадка  
Fig.2. Sedimentation and sediment filtration rates

Повышение эффективности очистки и возрастание скорости седиментации и фильтрации, вероятно, можно объяснить явлениями, протекающими на поверхности продуктов гидролиза соединений титана [19], а также явлениями зародышеобразования [20].

Заключительным этапом исследований стала оценка эффективности применения комплексных коагулянтов в процессах очистки реальных сточных вод участка нанесения покрытий (объединенный сток) в республике Удмуртии. Химический состав исходной воды: pH – 3,1 (pH 7,8 после нейтрализации); Cu – 15,6 мг/л, Cr (VI) – 5,3 мг/л, Cr (III) – 0,3 мг/л,  $Fe_{\text{общ}}$  – 8,4 мг/л, взвешенные частицы – 34 мг/л. Данные по эффективности очистки с использованием «классического» и комплексного коагулянта в зависимости от дозы реагента представлены в таблице 3, а данные по с Эффективность очистки от соединений меди (II) и хрома (III) была примерно одинакова для всех исследованных образцов. Из данных таблицы 3 видно, что по своей эффективности КК не уступает сульфату железа (II), при этом использование в качестве исходного сырья некондиционного ильменита позволит нивелировать увеличение цены реагентов за счет введения в их состав соединений титана.

Максимальная эффективность очистки от соединений хрома (VI), взвешенных веществ и соединений железа была также идентична, однако необходимая доза комплексного коагулянта при этом была на 25 % ниже, чем при использовании обычного сульфата железа. Данные по скорости фильтрации осадков на графике рисунка 3.

Сопоставив данные таблицы 3 и рисунка 3, видно, что использование комплексных коагулянтов при их эквивалентной эффективности позволяет повысить скорость фильтрации образующихся осадков примерно на 15 – 20 %, при этом

Таблица 3. Эффективность очистки сточных вод, %.  
Table 3. Efficiency of waste water purification

Загрязняющее вещество Contaminant	Доза коагулянта, сумм оксидов, мг/л Amount of coagulant, mg/l							
	Комплексный коагулянт Complex coagulant				Сульфат железа (II) Ferrous sulfate			
	30	40	50	60	30	40	50	60
Cr (VI), мг/л (mg/l)	99,9	99,9	99,9	99,9	93,6	97,7	99,2	99,9
FeОБЩ, мг/л (mg/l)	99,6	99,6	99,5	99,4	99,2	99,0	98,4	93,2
Взвешенные вещества, мг/л Suspended substances, mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	94,5	97,3	98,9	99,0

эффективная доза комплексного реагента в среднем на 10 – 20 % ниже дозы сульфата железа (II). Данное явление можно объяснить зародышеобразованием на частицах продуктов гидролиза соеди-

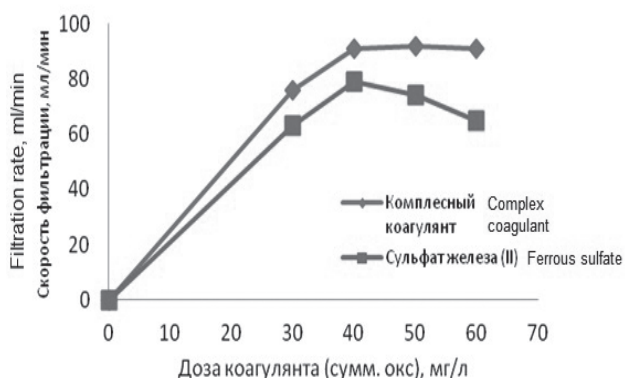


Рис. 3. Скорость фильтрации осадков в зависимости от дозы реагента

Fig.3. Sediments filtration rate as a function of the amount of a reagent

нений титана, а также специфическими явлениями образования полиоксихлоридов титана [14, 21].

### Заключение

Образцы комплексных коагулянтов, полученные в результате сернокислотной обработки ильменитового концентрата с нейтрализацией

свободной кислоты металлическим железом и последующей сушкой, по своему химическому составу представляют смесь сульфатов железа (II) и титана (IV). Исходные растворы КК (минуя стадию сушки), содержали в своем составе соединения титана (III) (сильного восстановителя) и продемонстрировали высокую эффективность очистки модельной сточной воды от соединений Cr (VI) в сравнении с традиционным сульфатом железа (II). Помимо этого были отмечены такие технологические преимущества использования комплексных коагулянтов, как пониженная доза реагента, повышенные скорости осаждения и фильтрации образующихся осадков.

Испытания образца комплексного коагулянта на реальной сточной воде гальванического производства республики Удмуртии подтвердили высокую эффективность реагентов. Комплексные титансодержащие коагулянты, полученные на базе крупнотоннажных источников сырья (некондиционный, лейкоксенизированный ильменит) могут стать недорогой и высокоэффективной альтернативой традиционным реагентам в процессах очистки сточных вод гальванического производства.

*Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.*

### Литература

1. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство» – Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами М.: Наука, 1977. – 356 с.
3. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагу-

### References

1. Vinogradov S.S. «Ekologicheski bezopasnoye gal'vanicheskoye proizvodstvo» – Izd. 2-ye, pererab. i dop.; "Globus". M., 2002. – 352 p.
2. Babenkov E.D. Ochistka vody koagulyantami M.: Nauka, 1977. – 356 p.
3. Kuzin E.N., Kruchinina N. E. Polucheniye otverzhdennykh form alyumokremniyevogo

ланта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. Москва 2016. №10. С.8-13

4. Кручинина Н.Е., Кузин Е. Н., Азопков С.В., Чечиков И.А., Петрухин Д.Ю. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // Экология и промышленность Москва, 2017. № 2. С. 24-27.

5. Zhao Y.X., Gao B. Y., Zhang G.Z., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.-H., Shon H.K., Yue Q.Y., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts // Separation and Purification Technology. 2014. V. 130. P. 19-27.

6 Chekli L., Eripret C., Park S.H., Tabatabai S.A.A., Vronska O., Tamburic B., Kim J.H., Shon H.K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ) and ferric chloride ( $FeCl_3$ ) in algal turbid water.// Sep. Purif. Technol. 2017. V. 175. p. 99-106.

7. Лучинский Г.П. Химия титана М.: Изд. "Химия", 1971. - 471 с.

8. Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H. Preparation and characterization of titanium dioxide ( $TiO_2$ ) from sludge produced by  $TiCl_4$  flocculation with  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  and  $Ca(OH)_2$  coagulant aids in wastewater // Sep. Sci. Technol. 2009. V. 44. P. 1525-1543 .

9. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев: Наук. Думка, 1970. - 415 с.

10. Федоренко А.А., Першина Е.Д., Федоренко Л.П. Синтез сульфата титана (III) в сернокислых растворах // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского Серия «Биология, химия». 2010. Т. 23 (62). № 1. С. 218-223.

11. Патент RU2658032 от 19.06.2018 МПК8:C02F 1/62; C02F 101/22; C02F 11/14 Способ очистки промышленных и сточных вод от соединений хрома Н.Е. Кручинина, Е. Н. Кузин Заявка: 2017122750 от 28.06.2017 Опубликовано: 19.06.2018 Бюл. № 17

12. Mamchenko A.V., Gerasimenko N.G., Dshko I.I. et al. The investigation of the efficiency of coagulants based on titanium when purifying water // J. Water Chem. Technol. 2010. V. 32, № 3 P. 167-175

13. Xu J., Zhao Y., Gao B., Zhao Q. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants Environmental // Science and Pollution Research 25 (13). с. 13147-13158

14. Zhao Y., S. Phuntsho, B. Gao et al. Preparation and Characterization of Novel Polytitanium

koagulyanta i ikh ispol'zovaniye v protsessakh vodoochistki i vodopodgotovki // Tsvetnyye metally. Moskva 2016. №10. p. 8-13

4. Kruchinina N.E., Kuzin E. N., Azopkov S.V., Chechikov I.A., Petrukhin D.YU. Modifikatsiya titanovogo koagulyanta sul'fatnym sposobom // Ekologiya i promyshlennost' Moskva, 2017. № 2. p. 24-27.

5. Zhao Y.X., Gao B. Y., Zhang G.Z., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.-H., Shon H.K., Yue Q.Y., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts // Separation and Purification Technology. 2014. V. 130. p. 19-27.

6. Chekli, L.; Eripret, C.; Park, S.H.; Tabatabai, S.A.A.; Vronska, O.; Tamburic, B.; Kim, J.H.; Shon, H.K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ) and ferric chloride ( $FeCl_3$ ) in algal turbid water.// Sep. Purif. Technol. 2017. V. 175. p. 99-106.

7. Luchinskiy G.P. Khimiya titana M.: Izd. "Khimiya", 1971. - 471 p.

8. Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H. Preparation and characterization of titanium dioxide ( $TiO_2$ ) from sludge produced by  $TiCl_4$  flocculation with  $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  and  $Ca(OH)_2$  coagulant aids in wastewater // Sep. Sci. Technol. 2009. 44. p. 1525-1543.

9. Goroshchenko YA.G. Khimiya titana. Kiyev: Nauk. Dumka, 1970. - 415 p.

10. Fedorenko A.A., Pershina Ye.D., Fedorenko L.P. Sintez sul'fata titana (III) v sernokislykh rastvorakh // Uchenyye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo Seriya «Biologiya, khimiya». 2010. V. 23 (62). № 1. p. 218-223

11. Patent RU2658032 ot 19.06.2018 MPK8:C02F 1/62; C02F 101/22; C02F 11/14 Sposob ochistki promyshlennykh i stochnykh vod ot soyedineniy khroma N.E. Kruchinina, E. N. Kuzin № 2017122750 from 28.06.2017 Publ:19.06.2018 Byul. № 17

12. Mamchenko, A.V., Gerasimenko, N.G., Dshko, I.I. et al. The investigation of the efficiency of coagulants based on titanium when purifying water // J. Water Chem. Technol. 2010. V. 32, № 3 P. 167-175

13. Xu J, Zhao Y, Gao B, Zhao Q Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants Environmental // Science and Pollution Research 25 (13), P. 13147-13158

14. Zhao, Y., S. Phuntsho, B. Gao, et al., Preparation and Characterization of Novel Polytitanium

Tetrachloride Coagulant for Water Purification// Environ. Sci. Technol. 2013. 47. p. 12966-12975.

15. Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., Tijing L.D., Jeong S., Zhao Y.X., Gao B.Y., Park S.H., Shon H.K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment// Sep. Purif. Technol. 2015. V. 152. p. 94-100.

16. M. Fan, Y. Wang, N. Xue, Y. Zhao, Z. Wang, M. Wang, Y. Zhao, B. Gao. Coagulation of  $TiO_2$  nanoparticles-natural organic matter composite contaminants in various aquatic media: Fluorescence characteristics, flocs properties and membrane fouling // Separation and Purification Technology. V. 205, P. 113-120

17. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе минеральных концентратов и их использование в процессах очистки воды // Обогащение руд Москва 2019. № 3. С. 43-48.

18. E.N. Kuzin, P.I. Chernyshev, N.S. Vizen, N.E. Krutchinina, The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium(VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry. 2018. V. 88, № 13. p. 2954-2957.

19. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие Текст. М.: ИКЦ «Академкнига». - 2007. - 309 с.

20. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., Науч. изд. 2005. 576 с.

21. T.-H. Wang , A. M. Navarrete-López , S. Li , D. A. Dixon , and J. L. Gole , “ Hydrolysis of  $TiCl_4$ : Initial steps in the production of  $TiO_2$ ,// J. Phys. Chem. A. 2010. 114(28), 7561-7570.

Tetrachloride Coagulant for Water Purification// Environ. Sci. Technol. 2013. 47. P. 12966-12975.

15. Galloux, J.; Chekli, L.; Phuntsho, S.; Tijing, L.D.; Jeong, S.; Zhao, Y.X.; Gao, B.Y.; Park, S.H.; Shon, H.K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment// Sep. Purif. Technol. 2015. V. 152. P. 94-100.

16. M Fan, Y Wang, N Xue, Y Zhao, Z Wang, M Wang, Y Zhao, B Gao Coagulation of  $TiO_2$  nanoparticles-natural organic matter composite contaminants in various aquatic media: Fluorescence characteristics, flocs properties and membrane fouling // Separation and Purification Technology V. 205, P. 113-120

17. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Production of complex coagulants based on mineral concentrates and their use in water treatment processes // Obogashcheniye rud Moskva 2019. № 3. P. 43-48.

18. E.N. Kuzin, P.I. Chernyshev, N.S. Vizen, N.E. Krutchinina, The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium(VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry. 2018. V. 88, № 13. P. 2954-2957.

19. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov. Uchebnoye posobiye Tekst. M.: IKTS «Akademkniga». - 2007. - 309 p.

20. Draginskiy V.L., Alekseyeva L.P., Getmantsev S. V. Koagulyatsiya v tekhnologii ochistki prirodnnykh vod. M., Nauch. izd. 2005. 576 p.

21. T.-H. Wang , A. M. Navarrete-López , S. Li , D. A. Dixon , and J. L. Gole , “ Hydrolysis of  $TiCl_4$ : Initial steps in the production of  $TiO_2$ ,// J. Phys. Chem. A. 2010. 114(28), 7561-7570.

#### Сведения об авторах

**Кузин Евгений Николаевич** – доцент, к.т.н.; тел. 8 (495) 495-21-71; e-mail: e.n.kuzin@mail.ru

**Кручинина Наталья Евгеньевна** – д.т.н., профессор; тел. раб. 8 (499) 973-09-78; e-mail: krutch@muctr.ru

#### Information about authors

**Kuzin Eugenyi N.** - Cand.of Sci., e-mail: e.n.kuzin@mail.ru

**Kruchinina Natalya E.** – Doctor of Sci., Professor; e-mail: krutch@muctr.ru

#### Для цитирования

Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 43-49.

#### For citation

E.N. Kuzin, N. E. Krutchinina Complex coagulants in the process of cleaning waste water of galvanic production // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 4. P. 43-49.



УДК 504.42.064

## Комбинированный способ извлечения меди из отработанного нитратного раствора травления с применением импульсного электролиза

© М. П. Ларионова<sup>1</sup>, Н. Д. Соловьева<sup>2</sup>, Е. А. Савельева<sup>2</sup>,  
Л. Н. Ольшанская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
410054, Саратовская обл., г. Саратов, ул. Политехническая, 77.

<sup>2</sup> Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский госу-  
дарственный технический университет имени Гагарина Ю.А.».  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17.  
Тел.: 8(964)9984901, e-mail: mariapavlovna93@yandex.ru

**Ключевые слова:** отработанный раствор травления, импульсный электролиз,  
извлечение меди, регенерация и утилизация растворов, очистка сточных вод.

Потенциодинамическими исследованиями изучены процессы, протекающие в электролите, моделирующем нитратный отработанный раствор травления меди и ее сплавов. Выявлено, что в изучаемом растворе травления интенсивно протекают процессы разложения азотной кислоты с бурным выделением диоксида азота, которые препятствуют электроосаждению меди (рис. 1). Для подавления побочных процессов нитратный медьсодержащий отработанный раствор травления частично нейтрализовали до pH 4-5, не достигая pH гидратообразования меди (pH 5,5 – 8,0). Исследовалось влияние различных широко используемых методов очистки сточных вод, таких как нейтрализация, цементация, электролиз постоянным током и импульсный электролиз, на степень извлечения катионов меди из электролита, моделирующего нитратный отработанный раствор травления меди и ее сплавов. Установлено, что наибольшая степень извлечения катионов меди наблюдается при реагентном способе очистки, однако использование данного метода приводит к образованию многокомпонентного осадка, из которого достаточно сложно извлечь медь в чистом виде. Наиболее перспективным методом для получения товарной меди является электрохимический способ очистки. Электроосаждение меди импульсными токами позволяет преодолеть диффузионные ограничения, возникающие в разбавленном по катиону металла растворе (после частичной нейтрализации). Применение цементации перед импульсным электролизом способствует повышению степени извлечения катионов меди из модельного нитратного отработанного медьсодержащего раствора травления (таблица 1) и сокращению затрат на электроэнергию. Рентгенофлуоресцентный анализ состава осажденного металла на катоде показал, что полученный осадок содержит медь с примесями цинка не более 7-10 %.

## Combined method for removing copper from spent nitrate etching solution using pulse electrolysis

© M. P. Larionova<sup>1</sup>, N. D. Solovyova<sup>2</sup>, E. A. Savelyeva<sup>2</sup>,  
L. N. Ol'shanskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Saratov State Technical University named after Gagarin Yu. A.  
410054, Saratov Region, Saratov, st. Polytechnicheskaya, 77.

<sup>2</sup>Engels Technological Institute of Saratov State Technical University  
named after Gagarin Yu. A. 413100, Saratov region, Engels, sq. Liberty, 17.  
Phone: 8 (964) 9984901, e-mail: mariapavlovna93@yandex.ru

**Key words:** spent etching solution, pulsed electrolysis, copper recovery, regeneration and disposal of solutions, wastewater treatment.

Potentiodynamic study of the processes in an electrolyte simulating a nitrate spent etching solution of copper and its alloys. It was revealed that in the test etching solution the processes of nitric acid decomposition occurs with rapid evolution of nitrogen dioxide, which prevent the copper electrodeposition (Fig. 1). The nitrate spent etching solution was partially neutralized to a pH of 4-5, not reaching the pH of copper hydration to suppress side processes (pH 5,5 – 8,0). It was studied the influence of various widely used wastewater treatment methods, such as neutralization, cementation, direct and pulsed electrolysis, on the degree of copper cations extraction from an electrolyte simulating a nitrate spent etching solution of copper alloys. It was found that the greatest degree of copper cations extraction is observed with a reagent purification method, however, the using of this method leads to the formation of multicomponent sludge, from which it is quite difficult to extract copper in pure form. The electrochemical purification method is the most promising method for producing copper. The electrodeposition of copper by pulsed currents overcomes the diffusion limitations that arise in a solution diluted over a metal cation (after partial neutralization). The use of cementation before pulsed electrolysis can increase the degree of copper cations extraction from the model nitrate spent copper-containing etching solution (table 1) and reduce the cost of electricity. X-ray fluorescence analysis of the composition of the deposited metal at the cathode showed that the obtained precipitate contains copper with impurities of zinc no more than 7-10%.

### **Введение**

Одной из глобальных проблем современности является защита водных ресурсов от истощения и загрязнения. Причина загрязнения в основном связана с огромным количеством стоков, которые сбрасываются в водоёмы и делают воду непригодной для использования [1, 2].

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных с экологической точки зрения. Использование агрессивных электролитов различного состава, с целью придания изделиям требуемых технических характеристик, создает многообразие загрязнений промывных и сточных вод, поступающих на очистные сооружения [3-6].

Для достижения норм сброса тяжелых металлов промышленные предприятия вынуждены

вкладывать значительные финансовые средства в строительство и реконструкцию очистных сооружений [7]. В связи с этим разработка более эффективных и экономичных методов глубокой очистки сточных вод от тяжелых металлов с возможностью их повторного возврата в производство является актуальной задачей [8].

Не менее важной проблемой становится регенерация химических реагентов. Количество сбрасываемых со сточными водами тяжелых металлов свидетельствует не только о серьезном загрязнении природной среды, но и о расточительном обращении с цветными металлами [9, 10]. Успешному решению этого во многом способствуют разработка и внедрение экологически безопасных малоотходных и ресурсосберегающих техно-

логических процессов регенерации и утилизации отработанных электролитов [11, 12].

Для многих приборостроительных, машиностроительных предприятий, на которых осуществляется травление меди и ее сплавов, стоит проблема очистки сточных вод от катионов меди: отработанный раствор травления медных сплавов не подвергается очистке или регенерации, а разбавляется водой в многократном объеме и в таком виде поступает на станцию нейтрализации на общую реагентную обработку. В то время как данный раствор может быть источником получения товарной меди и других цветных металлов. Для извлечения ионов меди наиболее перспективным является электрохимический метод. Сочетание электрохимического осаждения меди на катоде как конечной стадии утилизации с предшествующими стадиями (в том числе реагентными) позволит повысить эффективность очистки сточных вод и, соответственно, увеличить количество извлекаемой меди [13 - 15].

Применение импульсного электролиза – достижение в электроосаждении металлов, способствующее формированию равномерных по толщине, компактных осадков, имеющих хорошую адгезию к основе. Для разбавленных по катиону металла растворов импульсный электролиз является перспективным, так как позволяет преодолеть диффузионные ограничения [16, 17].

Исходя из сказанного, цель данной работы состояла в разработке комплексного подхода к утилизации разбавленных медьсодержащих электролитов травления с применением импульсного электролиза.

### Методика эксперимента

Объектом исследования являлся отработанный раствор травления медных сплавов с приборостроительного предприятия состава (в г/л):  $\text{HNO}_3$  - 950,  $\text{Cu}^{2+}$  - 7,9,  $\text{Zn}^{2+}$  - 5,1,  $\text{Fe}^{2+}$  - 0,3,  $\text{Ni}^{2+}$  - 0,02.

В качестве рабочих электродов использовались платина марки Пл 99,8 (ГОСТ 13498-79), углеродное волокно графитированное производства ООО «Аргон» г. Балаково. Вспомогательными электродами служили графитовый стержень и алюминиевый сплав АМг-6 (ГОСТ 4784-97).

Цинковая стружка (марки Ц1 по ГОСТ 1639-2009 с содержанием цинка не менее 99%) и стальная пластина (марки 40Х по ГОСТ 103-2006) использовались для проведения цементации.

Извлечение меди из исследуемых растворов проводилось с использованием импульсной поляризации на потенциостатах ИРС-Compact марки Р8 и Р8s при комбинации различных режимов: плотность тока в импульсе (имп) варьировалась от 20 до 40 мА/см<sup>2</sup>; время импульса ( $t_{\text{имп}}$ ) было равным 0,1 с; время паузы ( $t_{\text{п}}$ ) 3 и 5 с.

Содержание катионов металлов в осадке после цементационной очистки, а также в покрытии после импульсного электролиза определялось на анализаторе металлов X-MET 7500 (рентгенофлуоресцентный портативный энергодисперсионный спектрометр).

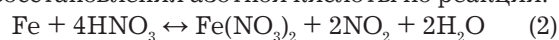
Степень извлечения катионов меди (X, %) рассчитывалась по следующей формуле:

$$X = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $C_{\text{нач}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – начальная и остаточная концентрация катионов меди в отработанном растворе травления до и после извлечения соответственно, г/л.

### Результаты и их обсуждение

При изготовлении печатных плат из отработанных растворов медь извлекается в основном цементацией. Поэтому нами было предложено в качестве предварительной очистки раствора использовать цементацию с применением стальной пластины. При контакте этой пластинки с отработанным раствором травления началось бурное выделение  $\text{NO}_2$  бурого цвета и по истечении 30 мин медь не осадилась. Таким образом, исходный раствор невозможно очистить цементацией, поскольку вместо контактного осаждения меди идет процесс восстановления азотной кислоты по реакции:



Использование нейтрализации исходного отработанного раствора травления до pH 7, привело к образованию осадка, содержащего следующее соотношение компонентов в % от общего содержания: Cu – 46,17; Zn – 26,72; Fe 23,77; Ni – 0,11, примесные соединения – 3,23. Аналитически на атомно-адсорбционном спектрометре определили концентрацию ионов меди в очищенном растворе после нейтрализации, она составила 0,015 г/л.

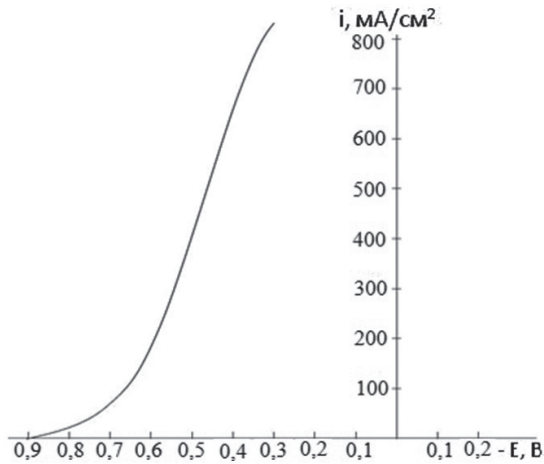
Применяя нейтрализацию и фильтрацию раствора, удастся достичь степени извлечения меди 99,8%, однако получается осадок, из которого очень сложно извлечь тяжелые металлы в чистом виде, с целью их дальнейшего использования в других отраслях производства.

Как было указано выше, наиболее перспективным способом очистки, позволяющим извлечь металлы в чистом виде, является электрохимический. Для того, чтобы преодолеть диффузионные затруднения, возникающие в разбавленном растворе, представляет интерес использование импульсного электролиза. Было проведено исследование различных комбинаций способов извлечения меди в сочетании с электрохимическим.

В качестве катода был выбран графит по причине того, что он имеет более развитую поверхность.

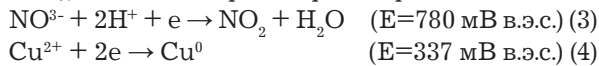
1 способ: частичная нейтрализация – импульсный электролиз.

Необходимость частичной нейтрализации состояла в том, что в отработанном растворе травления при электрохимической поляризации происходит преимущественно разложение азотной кислоты (рис. 1).



**Рис. 1.** Потенциодинамическая кривая на платиновом электроде в исходном отработанном растворе травления. Скорость развертки потенциала 4 мВ/с  
**Fig.1.** Potentiodynamic curve taken at Pt electrode in the spent etching solution. Scanning rate 4 mV/s

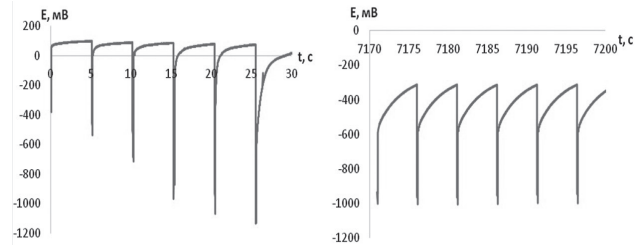
Визуально наблюдалось бурное выделение диоксида азота (3). Этот побочный процесс затрудняет процесс электроосаждения меди (4), поэтому было принято решение – частично нейтрализовать щелочью отработанный раствор травления (рН 4–5), не достигая рН гидратообразования меди.



Частично нейтрализованный отработанный раствор травления ( $C_{\text{Cu}^{2+}} = 5,19 \text{ г/л}$ ) подвергался импульсному электролизу в различных режимах. При импульсной поляризации графитового катода в течение 2 ч при  $i_k = 40 \text{ мА/см}^2$  на поверхности электрода осаждалась порошкообразная медь. Зависимость потенциала от времени при импульсном электролизе представлена на рис. 2.

2 способ: частичная нейтрализация – цементация – импульсный электролиз.

В качестве предварительной очистки раствора использовали цементацию с применением цинковой стружки. Цементация проводилась в течение 30 мин. Анализ поверхности цинка после цементации на анализаторе металлов показал следующее соотношение компонентов в % от общего содержания: Zn 90,51; Cu 8,94 и примесей 0,55%. После цементации раствор подвергали импульсному электролизу в различных режимах. Иссле-



**Рис. 2.** Зависимость  $E - t$  при импульсном электролизе на графите в растворе после частичной нейтрализации при  $i_k=40 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{имп}}=0,1 \text{ с}$ ,  $t_{\text{п}}=5 \text{ с}$  в течение 2 часов: а. - первые 30 с электролиза; б. - последние 30 с электролиза. Остаточная концентрация катионов меди в растворе составила 2,78 г/л

**Fig.2.** E-t curves for pulsing current using carbon electrode for partially neutralized solution;  $i_k 40 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t_{\text{imp}} 0,1\text{s}$ ;  $t_{\text{off}} 5 \text{ s}$ ; electrolysis time 2 hrs; а. – first 30 s; б. – last 30 s

довалось влияние плотности тока, длительности импульса и длительности паузы в импульсном режиме на степень извлечения катионов меди.

2.1. Импульсный электролиз проводился в течение 6 часов в одном и том же режиме:  $i_k 40 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{имп}} 0,1 \text{ с}$ ,  $t_{\text{п}} 5 \text{ с}$ . Катодом также служила графитовая фольга, анодом – алюминий. Остаточная концентрация катионов меди в растворе составила 0,26 г/л (исходная концентрация катионов меди в растворе 7,9 г/л).

2.2. Электролиз в данном опыте проводился в течение 4 часов при ступенчатом повышении плотности тока в катодном импульсе (первые 2 часа электролиз проводился при плотности тока  $40 \text{ мА/см}^2$ , затем 1 час при плотности тока  $30 \text{ мА/см}^2$  и последний час электролиз проводили при  $20 \text{ мА/см}^2$ ). Время импульса при этом составляло 0,1 с, а время паузы – 3 с. Время паузы было уменьшено с 5 с до 3 с с целью интенсификации процесса. Остаточная концентрация катионов меди в растворе составила 0,18 г/л (исходная концентрация катионов меди 7,9 г/л).

2.3. Импульсный электролиз в данном опыте проводился в течение 4 часов при изменении плотности тока в катодном импульсе через каждый 1 час поляризации (первый час электролиза проводился при  $i_k 40 \text{ мА/см}^2$ , затем при  $30 \text{ мА/см}^2$ , следующий час электролиз проводился при  $i_k 40 \text{ мА/см}^2$  и последний час электролиза проводился при  $20 \text{ мА/см}^2$ ). При этом время импульса и время паузы оставались неизменными:  $t_{\text{имп}} 0,1 \text{ с}$ ,  $t_{\text{п}} 3 \text{ с}$ . Остаточная концентрация раствора катионов меди в растворе составила 0,63 г/л.

При импульсном электролизе осаждаются медь, оксид меди, а также цинк, который попал в раствор при контактном вытеснении.

3 способ: частичная нейтрализация – электролиз постоянным током – импульсный электролиз.



После нейтрализации раствор подвергался электролизу при постоянном токе ( $i_k$  10 мА/см<sup>2</sup>) в течение 30 мин. В качестве рабочего электрода при этом выступала графитовая фольга, противоэлектродом служил графитовый стержень.

Затем проводили импульсный электролиз в течение 4 ч при различных плотностях тока ( $i_k$  40 мА/см<sup>2</sup> в течение 3 часов и  $i_k$  30 мА/см<sup>2</sup> в течение 1 часа). Остаточная концентрация катионов меди в растворе составила 3,15 г/л.

Результаты извлечения меди из отработанного раствора травления при использовании различных комбинаций методов очистки представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы, наибольшая степень извлечения катионов меди (97,72%) достигается при использовании следующей комбинации методов:

частичная нейтрализация (до pH 4-5) – цементация с использованием цинковой стружки – импульсный электролиз ( $t_{имп}$  0,1 с,  $t_n$  3 с, при постепенном снижении  $i_k$  от 40 до 20 мА/см<sup>2</sup>). При этом на катоде осаждается медь, оксид меди и цинк в виде покрытия.

### Выводы

Установлено, что наибольшая степень удаления ионов меди (99,8%) из отработанного раствора травления достигается при проведении нейтрализации раствора до pH гидратообразования меди, однако при этом не представляется возможным получение меди в виде товарного продукта.

Получение меди в виде вторичного продукта обеспечивается при использовании комбинаций методов очистки (нейтрализация, цементация, электролиз постоянным током, импульсный электрoлиз).

Таблица 1. Степень извлечения катионов меди из отработанного раствора травления ( $C_{Cu^{2+}}$  7,9 г/л) при использовании различных методов

Table 1. Degree of copper recovery from spent etching solution ( $C_{Cu^{2+}}$  7,9 g/l) using different methods

Способы	Методы извлечения катионов меди Recovery methods			Остаточное содержание катионов меди, г/л Residual $Cu^{2+}$ , g/l	Степень извлечения катионов меди, % Degree of recovery $Cu^{2+}$ , %	Получаемые продукты Final product
	1 стадия 1st study	2 стадия 2nd study	3 стадия 3rd study			
1	Частичная нейтрализ. Partial neutralization	Импульс. электролиз* (2 ч.) Pulse electrolysis, 2 hrs	-	2,78	64,81	на электроде: Cu в виде порошка; в приэлектрод. слое: $Cu(OH)_2$ , Cu powder + $Cu(OH)_2$ at the cathode
2	Частичная нейтрализ. Partial neutralization	Цемент. (30 мин) Cementation, 30 min	Импульс. электролиз* (6 ч.) Pulse electrolysis, 6 hrs	0,26	96,71	на электроде: Cu, CuO, Zn в виде покрытия Cu+CuO+Zn as a cathode coating
	Частичная нейтрализ. Partial neutralization	Цемент. (30 мин) Cementation, 30 min	Импульс. электролиз** ( $i_k$ 40, 30, 20 мА/см <sup>2</sup> ) Pulse electrolysis, $i_k$ 40, 30, 20 мА/см <sup>2</sup>	0,18	97,72	на электроде: Cu, CuO, Zn в виде покрытия Cu+CuO+Zn as a cathode coating
	Частичная нейтрализ. Partial neutralization	Цемент. (30 мин) Cementation, 30 min	Импульс. электролиз** ( $i_k$ 40, 30, 40, 20 мА/см <sup>2</sup> ) Pulse electrolysis, $i_k$ 40, 30, 40, 20 мА/см <sup>2</sup>	0,63	92,03	на электроде: Cu, Zn в виде покрытия Cu+CuO+Zn as a cathode coating
3	Частичная нейтрализ. Partial neutralization	Электролиз пост. током (30 мин) DC electrolysis, 30 min.	Импульс. электролиз** ( $i_k$ 40, 30 мА/см <sup>2</sup> ) Pulse electrolysis, $i_k$ 40, 30 мА/см <sup>2</sup>	3,15	60,13	на электроде: Cu в виде покрытия Cu as a coating

\*  $i_k$  40 мА/см<sup>2</sup>;  $t_{имп}$  0,1 с;  $t_n$  5 с.

\*\*  $t_{имп}$  0,1 с;  $t_n$  3 с. T 4 ч.

тролиз). Показано, что наибольшая степень извлечения меди (97,72%) достигается при проведении частичной нейтрализации (до pH 4-5), цементации на цинковой стружке в течение 30 мин и последую-

щим импульсным электролизом в течение 4 ч ( $t_{\text{имп}} = 0,1$  с,  $t_{\text{н}} = 3$  с, при постепенном снижении катодной плотности тока от 40 до 20 мА/см<sup>2</sup>). При этом на катоде осаждается медь и цинк (до 7-10%).

### Литературы

1. Пестриков С. В., Сапожникова Е. Н., Красногорская Н. Н. Снижение отрицательного воздействия сточных вод гальванических производств на окружающую среду // Успехи современного естествознания. 2006. № 6. С. 42-44.
2. Даценко В. В., Хоботова Э. Б. Экологический подход к решению проблемы утилизации отходов гальванических производств // Экология и промышленность России. 2013. № 2. С. 10-13.
3. Горбань Я. Ю. Способы очистки гальванических сточных вод от ионов тяжелых металлов // Аспирант. 2015. № 5-1 (10). С. 34-36.
4. Гончаренко Т. П., Жицкая Л. И. Утилизация медьсодержащих растворов методом цементации // Евразийский союз ученых. 2015. № 12-5 (21). С. 46-48.
5. Rubanov Yu. K., Tokach Yu. E., Nechaev A. F., Ognev M. N. The Galvanic Productions Waste Waters and Sludges Processing with the Heavy Metals Ions Extracton // European Journal History. 2009. № 6. P. 79-80.
6. Павлова Д. В., Лакеев Д. Б., Колесников В. А. Очистка сточных вод гальванического производства // Сантехника. 2012. №3. С. 46-49.
7. Щуклин П. В., Ромахина Е. Ю. Анализ основных направлений очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2011. № 3. С. 108-119.
8. Виноградова А. В., Кладити С. Ю., Кудрявцев В. Н., Виноградов С. С. Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18, № 2. С. 43-48.
9. Даценко В. В. Регенерация травильных растворов гальванических производств // Экология производства. 2014. №1. С. 63-67.
10. Павлов Д. В., Гогина Е. С. Современная ресурсосберегающая система оборотного водоснабжения гальванического производства // Вестник МГСУ. 2013. № 10. С. 175-182.
11. Костюкевич Г. В., Бразовский И. И., Евсеенко Т. И. Технология очистки промывных стоков гальванического производства // Экология и промышленность России. 2011. Январь. С. 16-17.
12. Варламова С. И., Варламова И. С., Климов Е. С. Организация экономически целесообразных

### References

1. Pestrikov S. V., Sapognikova E. N., Krasnogorskaya N. N. Reducing the environmental impact of wastewater from galvanic plants // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. 2006. № 6. P. 42-44. (in Russian)
2. Daczenko V. V., Hobotova E. B. Ecological approach to solving the disposal problem of galvanic production waste // Ecologiya i promishlennost' Rossii. 2013. № 2. P. 10-13. (in Russian)
3. Gorban' Ya. Yu. Methods for purification of galvanic wastewater from heavy metal ions // Aspirant. 2015. № 5-1 (10). P. 34-36. (in Russian)
4. Goncharenko T. P., Dgiczskaya L. I. Disposal of copper-containing solutions by cementation // Evraziiskii souz uchenih. 2015. № 12-5 (21). P. 46-48. (in Russian)
5. Rubanov Yu. K., Tokach Yu. E., Nechaev A. F., Ognev M. N. The Galvanic Productions Waste Waters and Sludges Processing with the Heavy Metals Ions Extracton // European Journal History. 2009. № 6. P. 79-80. (in Russian)
6. Pavlova D. V., Lakeev D. B., Kolesnikov V. A. Electroplating wastewater treatment // Santehnika. 2012. №3. P. 46-49. (in Russian)
7. Schuklin P. V., Romahina E. Yu. Analysis of the main directions of industrial wastewater treatment from heavy metal ions // Vestnik Permskogo naczionalnogo issledovatelskogo politehnicheskogo universiteta. Prikladnaya ecologiya. Urbanistika 2011. № 3. P. 108-119. (in Russian)
8. Vinogradova A. V., Kladiti S. Yu., Kudryavtsev V. N., Vinogradov S. S. Recovery of copper from the recovery bath after copper plating from sulphate of an electrolyte // Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti. 2010. V. 18, № 2. P. 43-48.
9. Daczenko V. V. Regeneration of galvanic production pickling solutions // Ecologiya proizvodstva. 2014. №1. P. 63-67. (in Russian)
10. Pavlov D. V., Gogina E. S. Modern resource-saving system of reverse water supply for galvanic production // Vestnik MGSU. 2013. № 10. P. 175-182.
11. Kostukevich G. V., Braxovskii I. I., Evseenko T. I. Technology for cleaning wastewater from galvanic production // Ecologiya i promishlennost' Rossii. 2011. January. P. 16-17. (in Russian)

малоотходных технологий гальванических производств // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 6. С. 51.

13. Зорькина О. В. Утилизация отработанного раствора травления печатных плат электрохимическим методом // *Известия ПГПУ им. В. Г. Белинского*. 2011. № 25. С. 697-699.

14. Курило И. И., Черник А. А., Жарский И. М. Электрохимическое восстановление меди из сернокислых электролитов // *Труды БГТУ № 3. Химия и технология неорганических веществ*. 2011. № 3. С. 8-11.

15. Ильин В. И., Сидорук Ю. К. Применение электрохимических процессов для очистки сточных вод гальванических производств // *Химия и химическое производство*. 2009. № 2. С. 63-64.

16. Al-Saydeh S. A., El-Naas M. H., Zaidi S. J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. P. 1-10.

17. Khattab I. A., Shaffei M. F., Shaaban N. A., Hussein H. S., Abd El-Rehim S. S. Electrochemical removal of copper ions from dilute solutions using packed bed electrode // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2013. № 22. P. 205-210.

12. Varlamova S. I., Varlamova I. S., Klimov E. S. Organization of economically viable low-waste galvanic production technologies // *Fundamentalnie issledovaniya*. 2006. № 6. P. 51. (in Russian)

13. Zorkina O. V. Waste solution disposal of etching printed circuit boards by electrochemical method // *Izvestiya PGPU im. V. G. Belinskogo*. 2011. № 25. P. 697-699. (in Russian)

14. Kurilo I. I., Chernik A. A., Dgarskii I. M. Electrochemical reduction of copper from sulfate electrolytes // *Trudi BGTU № 3. Himiya I tehnologiya neorganicheskikh veschestv*. 2011. № 3. P. 8-11. (in Russian)

15. Il'in V. I., Sidoruk Yu. K. The using of electrochemical processes for wastewater treatment of galvanic industries // *Himiya I himicheskoe proizvodstvo*. 2009. № 2. P. 63-64. (in Russian)

16. Al-Saydeh S. A., El-Naas M. H., Zaidi S. J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. P. 1-10.

17. Khattab I. A., Shaffei M. F., Shaaban N. A., Hussein H. S., Abd El-Rehim S. S. Electrochemical removal of copper ions from dilute solutions using packed bed electrode // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2013. № 22. P. 205-210.

#### **Сведения об авторах**

**Ларионова Мария Павловна** – аспирант; e-mail: mariapavlovna93@yandex.ru. Тел.: 8(964) 998-49-01.

**Соловьева Нина Дмитриевна** - д.т.н., профессор, e-mail: tepeti@mail.ru. Тел.: 8(8453) 95-35-53.

**Савельева Елена Анатольевна** - к.х.н., доцент, e-mail: tepeti@mail.ru. Тел.: 8(8453) 95-35-53.

**Ольшанская Любовь Николаевна** - д.т.н., профессор, e-mail: tepeti@mail.ru. Тел.: 8 (909) 338-86-44.

#### **Information about authors**

**Larionova Mariya Pavlovna** - graduate student; e-mail: mariapavlovna93@yandex.ru. Tel.: +7 (964) 998-49-01.

**Solovyova Nina Dmitrievna** - Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: tepeti@mail.ru. Tel.: +7 (8453) 95-35-53.

**Savelyeva Elena Anatolievna** - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. e-mail: tepeti@mail.ru. Tel.: +7 (8453) 95-35-53.

**Ol'shanskaya Lubov' Nikolaevna** - Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: tepeti@mail.ru. Tel.: +7 (909) 338-86-44.

#### **Для цитирования**

М. П. Ларионова, Н. Д. Соловьева, Е. А. Савельева, Л. Н. Ольшанская. Комбинированный способ извлечения меди из обработанного нитратного раствора травления с применением импульсного электролиза // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27, № 4. С. 50-56.

#### **For citation**

M. P. Larionova, N. D. Solovyova, E. A. Savelyeva, L.N. Ol'shanskaya. Combined method for removing copper from spent nitrate etching solution using pulse electrolysis // *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*. 2019. V. 27, № 3. P. 50-56.

УДК 544.6;621.793;628.34

## Электрохимическое извлечение кадмия из нитратно-аммонийного раствора безмембранным методом

© Е.С. Кругликова<sup>1</sup>, Н.С. Ерохина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский Политех, Москва, 107023, Б. Семеновская, 38

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, 125047, Миусская пл., 9

Ключевые слова: кадмиевые покрытия, снятие, электрохимическая рекуперация, электромембранные процессы.

Предложен новый безмембранный метод извлечения кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий путем электроосаждения на катоде, минуя стадию электрохимического переноса через катионообменную мембрану из анолита – нитратно-аммонийного раствора в католит – разбавленный раствор серной кислоты. Основными преимуществами нового метода являются простота аппаратного оформления и многократное снижение удельного расхода электроэнергии. Существенный недостаток – необходимость частого съема порошкообразного кадмия с катода либо применение в качестве катода полупогруженного в раствор вращающегося цилиндра, снабженного скребком для непрерывного снятия кадмиевого порошка.

## Electrochemical Recovery of Cadmium from Ammonium Nitrate Solutions Using Non-membrane Process

© E.S. Kruglikova<sup>1</sup>, N.S. Erokhina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Moscow Polytech, Moscow, 107023, B. Semyonovskaya, 38.

<sup>2</sup> Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 125047, Miuskaya pl., 9

Keywords: cadmium coatings, stripping, electrochemical recuperation, electromembrane processes.

New method of cadmium recovery from ammonium nitrate stripping solutions has been proposed. Unlike current technology it does not include cadmium ions migration through ion-exchange membranes and is based on the electrodeposition of cadmium directly from the stripping solution. Cheap and easy equipment as well as low specific energy consumption are major advantages of the new process. Frequent removal of cadmium powder from the cathode surface is an essential disadvantage which can be overcome by the use of a rotating cathode cylinder equipped with an automatic device for continuous removal of cadmium powder.



### Введение

Электромебранные процессы в последние десятилетия стали одним из основных методов регенерации технологических растворов и извлечения токсичных и ценных компонентов из отработанных технологических растворов и промывных вод [1 - 12]. В то же время для извлечения кадмия и цинка из растворов различного состава имеется большой ассортимент электромебранных методов [13-19]. Так на участках электрохимического кадмирования электромебранная технология применяется для извлечения кадмия из ванн непроточной промывки (ванн улавливания) после операций кадмирования в электролитах различного состава, операции пассивирования в хроматных растворах, извлечение его из ванны улавливания после этой операции и из ванн снятия кадмиевого покрытия с подвесок и бракованных деталей. Современные тенденции в развитии промышленного применения электромебранных технологий в процессах хромирования и хроматной обработки кадмиевых и других покрытий в последние годы рассмотрены в ряде работ [20-24].

Все эти процессы подразделяются на две группы: (1) – процессы, в которых извлечению кадмия путем разряда его ионов на катоде и образованию металлического осадка предшествует стадия переноса ионов кадмия из анолита в католит через катионообменную мембрану; (2) – процессы, в которых катодному разряду ионов кадмия не предшествует стадия их переноса через мембрану.

Удельный расход электроэнергии и производительность всех процессов, относящихся к группе (1), естественно, зависит от числа переноса ионов кадмия через мембрану ( $t_{Cd}$ ), следовательно – от отношения концентрации ионов кадмия к суммарной концентрации всех видов ионов в анолите:

$$t_{Cd} = C_{Cd} \cdot u_{Cd} \cdot z_{Cd} / \sum C \cdot u \cdot z \quad (1)$$

здесь  $C$  – концентрации различных видов ионов, моль/л;  $z$  – абсолютные значения их зарядовых чисел и  $u$  – подвижности соответствующих ионов, см/(с·В).

Удельный расход электроэнергии при извлечении ионов кадмия для всех процессов, относящихся к группе (1), в первом приближении изменяется обратно пропорционально числу переноса ионов кадмия. А поскольку целью процесса является возможно более полное удаление ионов кадмия из раствора, их низкой концентрации и соответствующему числу переноса отвечает высокий удельный расход электроэнергии, который будет значительно превосходить расход энергии для процессов, относящихся к группе (2).

Процесс извлечения ионов кадмия из раствора снятия кадмия с подвесок и бракованных деталей на основе нитрата аммония является типичным примером электромебранного процесса из группы (1), где в полной мере реализуется вышеуказанный недостаток – при концентрации ионов кадмия в растворе около 10 г/л сумма  $Cu_z$  для ионов аммония в 15-20 раз превосходит соответствующее произведение для ионов кадмия. Таким образом, катодный выход по току для процесса электроосаждения кадмия не может превысить 5-6%.

Низкая производительность всех процессов, относящихся к группе (1), не дает возможности поддерживать концентрацию ионов кадмия в рабочих растворах на желательном низком уровне и тем самым снизить вынос ионов кадмия в ванны промывки и из них – в сточные воды участка. Ввиду этого в данной работе проведены эксперименты по извлечению кадмия непосредственно из нитратно-аммонийного раствора, то есть, в электролизере без разделения катодного и анодного пространств.

### Методика экспериментов

Исходный электролит (Электролит №3) получили растворением металлического кадмия в растворе, содержащем 180 г/л нитрата аммония. Образовывалось небольшое количество осадка, который удалили фильтрованием электролита. Для точного определения концентрации кадмия использовали титрование: раствор электролита титровали раствором ЭДТА с индикатором эриохром черный, до перехода окраски от малиновой до синей. Электролиз проводили в ячейке, содержащей около 250 мл электролита. Анод – пластина из платинированного ниобия с рабочей поверхностью около 1 дм<sup>2</sup>. Катоды – медные пластины с площадью 1-12 см<sup>2</sup>. Электролиз проводили в течение 1 часа. При высоких плотностях тока порошок на краях катода начинал осыпаться с последующим растворением в электролите. Так же для проведения сравнительного анализа был взят раствор с предприятия (Электролит №1).

Для выяснения характера катодных реакций, протекающих в нитратно-аммонийных растворах, содержащих ионы кадмия, были проведены измерения катодной поляризации в потенциодинамическом режиме при скорости разветки 10 мВ/с.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

**Катодные поляризационные кривые.** Катодные поляризационные кривые показаны на рис. 1. Из кривой 2 видно, что восстановление нит-

Таблица 1. Состав изученных электролитов  
Table 1. Composition of Solutions studied

№ электролита Solutions numbers	Состав, г/л Composition, g/l
Электролит №1 (был в эксплуатации на предприятии) Solution №1 (was used in the plating shop)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 180; Cd -14,5, примесь ионов железа contaminated by iron
Электролит №2 - раствор нитрата аммония Solution №2 - $\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 180;
Электролит №3 Solution №3	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 180; Cd - 20
Электролит №4 Solution №4	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 180; Cd - 5

Таблица 2. Выход по току кадмия при разных концентрациях его в растворе  
Table 2. Cadmium current efficiency at its different concentrations in the solutions

Начальная конц. Cd (г/л) Initial concentration, g/l	$i$ , А/дм <sup>2</sup> (A/dm <sup>2</sup> )	ВТ, % Current efficiency, %
20	2,5	0
20	5	2,03
20	15	19
20	30	13
5	15	0
5	30	2,2

рат-иона на медном катоде начинается при потенциале около -0,3 В, в то время как совместное восстановление нитрат-иона и осаждение кадмия (кривая 3) начинается при потенциале отрицательнее -0,4 В. Причиной этого является появление на поверхности медного катода металлического кадмия, на котором восстановление ионов нитрата идет при более отрицательных потенциалах. Это делает возможным извлечение кадмия хотя и не 100%-ным выходом по току.

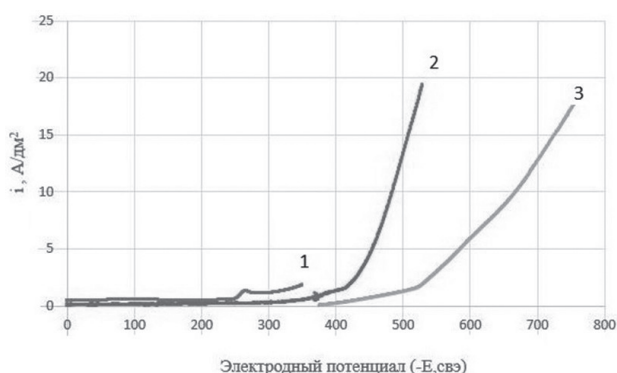


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые:

1- электролит №1; 2- раствор нитрата аммония (180 г/л); 3- электролит №3 (Cd-20г/л)

Fig.1. Cadmium polarization curves:

1. – solution №1; 2. – ammonium nitrate solution (180 g/l);  
3. – solution №3 (Cd, 20 g/l)

Электролит №1, предоставленный предприятием, уже находился в эксплуатации некоторое время и в результате переноса ионов водорода из сернокислого анолита значение pH в нем опустилось до 2.7, поэтому площадка на кривой 1 возможно связана с предельным током восстановления ионов гидроксония.

Электролиз нитратно-аммонийных растворов. В табл. 2 приведены данные, полученные при электролизе нитратно-аммонийного раствора №3 в электролизере без разделения катодного и анодного пространств.

Из приведенных в таблице 2 данных, следует, что при высокой начальной концентрации его ионов в растворе оптимальная плотность тока для осаждения кадмия близка к 15 А/дм<sup>2</sup>. При более высоких плотностях тока на краях катода образуется рыхлый дендритообразный осадок, склонный к осыпанию с последующим его растворением. Результаты экспериментов с пониженной концентрацией ионов кадмия (5 г/л) показывают, что выход по току в этих условиях близок к нулю и практически весь ток расходуется на восстановление нитрат-ионов.

Результаты экспериментов подтверждают принципиальную возможность электроосаждения кадмия непосредственно из раствора снятия.

Однако то обстоятельство, что приемлемые значения выхода по току достигаются лишь при относительно высоких концентрациях ионов кадмия, указывает на необходимость введения дополнительной стадии, в процессе которой ионы кадмия, занесенные с деталями из раствора снятия, будут поступать в ванну непроточной промывки, откуда их можно будет непрерывно удалять на этот раз

уже электромембранным методом, поскольку их концентрация в растворе не должна превышать 1 г/л для предотвращения чрезмерного выноса в сточные воды. Основным преимуществом такой комбинации процессов является устранение необходимости периодической замены и сброса на очистные сооружения раствора снятия с относительно высоким содержанием кадмия.

### **Литература**

1. Kruglikov S.S., Pillath O., Yurchuk T. Electroregeneration of Chromating Solutions. Proc. Internat. Conf. SUR/FIN'94, Indianapolis. 20-23 June. 1994.
2. Bergmann H., Yurchuk T.Y., Kruglikov S.S. Untersuchungen zur Regenerierung von Chromelektrolyten // Galvanotechnik, 1997. Bd. 89, №3. S. 775-784.
3. Yurchuk T., Bergmann H., Kruglikov S.S. Verfahren der elektrochemischen Umweltschutztechnik am Beispiel der Regenerierung chromhaltiger Baeder der Chem.-Ing.-Techn. // Galvanotechnik. 1997. Bd. 69, № 9. S. 43-44.
4. Bergmann H., Yurchuk T.Ye., Kruglikov S.S. Die elektrochemische Regenerierung von Loesungen zur Passivierung von Zinklegierungen // Galvanotechnik. 1997. Bd. 89, № 12. S. 3964-3971.
5. Kruglikov S.S., Turaev D.Yu., Kruglikova E.S. Regeneration of Chromatefree Zinc Passivating Solutions. Proc. AESF SUR/FIN 2003, Milwaukee. P. 651-656.
6. Kusnetsov V.V., Kruglikov S.S., Turaev D.Yu. The Use of Anionic Membranes for the Removal of Cationic Impurities from Chromium Plating Solutions. Proc. AESF SUR/FIN 2004. P. 535-543
7. Kruglikov S.S., Kurushina N.V., Klepikova I.V. Closed-loop Chromium Plating Line. Proc. AESF SUR/FIN'2007 Conf. P. 741-746.
8. Kruglikov S.S. The Use of Electrochemical Modules (IEMs) in Plating Industry. Proc. FESF SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, 18-21 Sept. 2006. P. 432-435.
9. Marder L., Bernardes A. M., Ferreira J. Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 37. P. 247-255.
10. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S., Kazakova X.V., Turaev D.Yu. Automatic Control of Process Solutions: The Use of Insoluble Anodes and Ion-exchange Membranes. Proc. AESF SUR/FIN'2007 Conf. P.741-746.
11. Kruglikov S.S., Kolotovkina N., Ladygina T. Removal of Iron and other Metal Impurities from Chromiom Plating Solution. Proc. SUR/FIN'2009, Louisville, 16-17 June 2009. P. 28-34.

### **References**

1. Kruglikov S.S., Pillath O., Yurchuk T. Electroregeneration of Chromating Solutions. Proc. Internat. Conf. SUR/FIN'94, Indianapolis, June 20-23, 1994.
2. Bergmann H., Yurchuk T.Ye., Kruglikov S.S. Untersuchungen zur Regenerierung von Chromelektrolyten // Galvanotechnik. 1997. Bd. 89, №3. S. 775-784.
3. Yurchuk T., Bergmann H., Kruglikov S.S. Verfahren der elektrochemischen Umweltschutztechnik am Beispiel der Regenerierung chromhaltiger Baeder der Chemo.-Ing.-Techn // Galvanotechnik. 1997. Bd.69, № 9. S. 43-44.
4. Bergmann H., Yurchuk T.Ye., Kruglikov S.S. Die elektrochemische Regenerierung von Loesungen zur Passivierung von Zinklegierungen // Galvanotechnik. 1997. Bd. 89, № 12. S. 3964-3971.
5. Kruglikov S.S., Turaev D.Yu., Kruglikova E.S. Regeneration of Chromatefree Zinc Passivating Solutions. Proc. AESF SUR/FIN 2003, Milwaukee, P. 651-656.
6. Kusnetsov V.V., Kruglikov S.S., Turaev D.Yu.. The Use of Anionic Membranes for the Removal of Cationic Impurities from Chromium Plating Solutions. Proc. AESF SUR/FIN 2004. P.535-543
7. Kruglikov S.S., Kurushina N.V., Klepikova I.V. Closed-loop Chromium Plating Line. Proc. AESF SUR/FIN'2007 Conf. P. 741-746.
8. Kruglikov S.S. The Use of Electrochemical Modules (IEMs) in Plating Industry. Proc. FESF SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, 18-21 Sept. 2006. P. 432-435.
9. Marder L., Bernardes A. M., Ferreira J. Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 37. P. 247-255.
10. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S., Kazakova X.V., Turaev D.Yu. Automatic Control of Process Solutions: The Use of Insoluble Anodes and Ion-exchange Membranes. Proc. AESF SUR/FIN'2007 Conf. P. 741-746.
11. Kruglikov S.S., Kolotovkina N., Ladygina T. Removal of Iron and other Metal Impurities from

12. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S. Operation of Passivating Solutions without Periodic Dumping. Industrial Experience. Proceedings, NASF, SUR/FIN'2011, 14-17 June, Rosemont, IL, USA. P. 837-844.
13. Kruglikov S.S., Turaev D. Yu., Kruglikova E.S. Closed-loop Cadmium Plating. Proc. SUR/FIN'2002 Conference Nashville, 25-28 June. P. 292-298.
14. Кругликов С.С., Кочергин Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.А. Опыт промышленной эксплуатации погружных электрохимических модулей в ваннах улавливания после операций кадмирования и хромирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т.13, №1. С. 69-73.
15. Сироткин В.И., Казакова К.В., Кругликов С.С. Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13, №3. С. 33-38.
16. Kruglikov S.S., Sirotkin V.I. Removal of Cadmium and Cyanide Ions From Rinse Water in Plating Shops. Proc. AESF SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, USA. 18-21 Sept. 2006. P. 474-483.
17. Сироткин В.И., Воробьева М.А., Тогузов Б.М. Об эффективности использования ПЭМ в ваннах улавливания после операции кадмирования. Опыт московских предприятий // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. 17, №4. С. 48-50.
18. Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Филатова Е.А., Волков М.А. Модифицированный процесс электрохимической регенерации хроматных растворов пассивирования кадмия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т.26, №3. С. 41-46.
19. Филатова Е.А., Тележкина А.В., Кругликова Е.С., Ильин К.В. Об оптимизации основных параметров процесса электрохимической регенерации хроматного раствора пассивирования кадмиевых покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности 2018. Т.26, №4. С. 59-66.
20. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов в технологии электрохимического хромирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 6, №3. С. 305-312.
21. Kruglikov S.S. Application of Electromembrane processes in Chromium Electroplating Technology // Petroleum Chemistry. 2015. V. 56. P. 976-983.
22. 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.
23. Кругликов С.С., Колесников В.А., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф. Регенерация электролитов хромирования с помощью электромембранных Chromium Plating Solution. Proc. SUR/FIN'2009, Louisville, 16-17 June 2009. P. 28-34.
12. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S. Operation of Passivating Solutions without Periodic Dumping. Industrial Experience. Proceedings, NASF, SUR/FIN'2011, 14-17 June, Rosemont, IL, USA. P. 837-844.
13. Kruglikov S.S., Turaev D. Yu., Kruglikova E.S. Closed-loop Cadmium Plating. Proc. SUR/FIN'2002 Conference Nashville, 25-28 June. P. 292-298.
14. Kruglikov S.S., Kochergin L.I., Belkina L.N., Yashina O.A. On the long-time Operation of immersed Electrochemical Modules in Reclaim Tanks after Cadmium and Chromium Plating Operations // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2005. V. 13, № 1. P. 69-73.
15. Sirotkin V.I., Kazakova K.V., Kruglikov S.S., Recovery of Cadmium ions from the Stripping Solution // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2005. V. 13, № 3. P. 33-38.
16. Kruglikov S.S., Sirotkin V.I. Removal of Cadmium and Cyanide Ions From Rinse Water in Plating Shops. Proc. AESF SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, USA. 18-21 Sept. 2006. P. 474-483.
17. Sirotkin V.I., Vorobyova M. A., Toguzov B. M. On the Efficiency of the Use of IEM in the Reclaim Tanks in Cadmium Plating Lines. Experience of Moscow Plating Shops // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2009. V. 12, №4. P. 48-50.
18. Nekrasova N. E., Kusnetsov V.V., Telezhina A. V., Filatova E. A., Volkov M.A. Modified Process of Electrochemical Regeneration of Cadmium Passivating Chromate Solutions // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2009. V. 26. №3. P. 41-46.
19. Filatova E. A., Telezhina A. V., Kruglikova E. S., Ilyin K.V. On the Optimization of Major Parameters of the Regeneration Process of Cadmium Chromating Solutions // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2018. V.26, №4. P. 59-66.
20. Kruglikov S.S. The Use of Electromembrane Processes in Chromium Plating Technology // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2016. V. 6, №3. P. 305-312.
21. Kruglikov S.S. Application of Electromembrane processes in Chromium Electroplating Technology // Petroleum Chemistry. 2015. V. 56. P. 976-983.
22. Telezhkina A. V., Kapustin E. S., Kravchenko D. Anode Materials for the Electrolysis of Chromate-Nitrate Solutions // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2017. V. 25, №3. P. 37-40.
23. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A. F. Regeneration of chromium



процессов // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т.52, №5. С. 519 – 523.

24. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов для стабилизации и регулирования состава растворов в электролизерах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т.26, №2. С. 41-47.

**Сведения об авторах**

**Кругликова Елена Сергеевна** – к.т.н., доцент.

**Ерохина Наталья Сергеевна** – студент магистратуры.

**Для цитирования**

Кругликова Е.С., Ерохина Н.С. Электрохимическое извлечение кадмия из нитратно-аммонийного раствора безмембранным методом. 2019. Т. 27, № 4. С. 57-62.

electroplating electrolytes by the application of electromembrane processes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V.52, №5. P. 800 – 805.

24. Kruglikov S.S. Application of Electromembrane Processes for Stabilizing and Control of Process Solutions // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2018. V. 26, №2. P. 41-47.

**Information on the Authors**

**Kruglikova E.S.** – Cand. Techn. Sci., ass. Prof.

**Erokhina N.** – undergrad. Student.

**For citation**

Kruglikova E.S., Erokhina N.S. Electrochemical Recovery of Cadmium from Ammonium Nitrate Solutions Using Non-membrane Process // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 57-62.

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

Advertisement for ELMA equipment for electroplating. The background is green with a hexagonal pattern and chemical symbols (H, CH, OH, N(CH)). The equipment shown includes: a blue and white pump, a white filter unit, a blue and white heater, a blue and white stirrer, a red and black pump, a blue and yellow heater, and a white and black stirrer.

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

**С 22 по 24 октября 2019 года в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо»**  
прошла 17-я Международная выставка материалов и оборудования для  
обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств  
ExproCoating Moscow - единственная в России специализированная отрасле-  
вая выставка.

Более 85 компаний из России, Австрии, Беларуси, Германии, Италии, Китая, Турции, Чехии и Швеции продемонстрировали масштабный выбор гальванического оборудования, покрытий и оборудования для их нанесения, оборудования и материалов для обработки поверхности.

В этом году в числе участников выставки более 20 новых компаний: Anselma-industrie, B hler AG, Castolin Eutectic, Ewac, Galatek, Iwan Olejnik Titan und Technik, Join Expert Machinery, Kluthe, Roll2Roll, Stubbe, Vera Makina, Алиаксис инфраструктура и промышленность, Белорусский национальный технический университет, Газхимкомплект, Дана Инжиниринг, Импэкс, ИНТ модуль, Руднев-Шиляев, РусКомПолимер, СинЭкс, ТехноИнжСтрой, Технолайн, Чистые технологии и Югреактив.

Компания «Химсинтез» представила на своем стенде реагенты для гальванического и ламельного цинкования, никелирования и подготовки поверхности. Все заинтересованные посетители получили исчерпывающую информацию о процессах и гальванических технологиях компании.

На выставке были представлены технические решения от компании Kluthe по очистке и подготовке поверхности перед окраской; удалению ржавчины и окалины на входящих заготовках перед последующей подготовкой поверхности к окрашиванию.

На своем стенде компания Kluthe продемонстрировала серии бессолевого очистителя Накипур, продукты для защиты красок серии Controx; подачи красок; гидромывки водоразбавители для краффлокуляции красок; тия для покрасочных печей серий Isoflex, защиты решеток

В рамках вы-



ставки прошел научно-практический семинар для технологов гальванических производств, экологов и химиков «Наилучшие доступные технологии в области гальванической и химической

ставки прошел научно-практический семинар для технологов гальванических производств, экологов и химиков «Наилучшие доступные технологии в области гальванической и химической



обработки поверхности». Организаторы научно-практического семинара: Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Научный совет РАН по физической химии, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Модераторами выступили: академик Цивадзе А.Ю., академик Мешалкин В.П., профессор Винокуров Е.Г.



Е. Г. Винокуров, профессор НОЦ «Перспективные материалы и технологии» РХТУ им. Д. И. Менделеева; исполнительный директор РХО им. Д. И. Менделеева, рассказал слушателям о процессе гальванохимической обработки поверхности, включая такие аспекты, как ресурсоемкость, классификацию и системный подход к выбору ресурсоэффективной технологии.



Т. В. Гусева, заместитель директора, профессор НИИ «Центр экологической промышленной политики», поделилась с присутствующими перспективами развития технологического нормирования российских предприятий.



Профессора РХТУ им. Д. И. Менделеева: Попов А. Н., Кругликов С. С. и Колесников В. А. рассказали об инновационных технологиях в микроэлектронике, электромембранных методах для обеспечения ресурсосбережения в гальваническом производстве и переработке техногенных отходов гальванических производств. Также были освещены другие не менее важные и интересные темы в отрасли гальванических производств.

Слушатели оценили насыщенную программу семинара, отметили важные и интересные темы, поблагодарили авторитетных спикеров за оживленную дискуссию и ответы на все интересующие вопросы.

Семинар прошел успешно и завоевал одобрительную репутацию среди гостей и слушателей.

Выставка ExpoCoating Moscow прошла одновременно с международными промышленными выставками NDT Russia, Testing & Control, PCVExpo, FastTec, Power Electronics и HEAT&POWER. Общее количество посетителей всех семи выставок насчитывает более 13 000 специалистов из различных областей промышленности, которые провели деловые переговоры и личные встречи, а также установили взаимовыгодные деловые связи и партнерские контакты.



**В 2020 году выставка ExpoCoating Moscow и семинар-конференция "Трансформация традиционных технологий электрохимической и химической обработки поверхности" состоятся с 27 по 29 октября в Москве, в МВЦ «Крокус Экспо».**

**Условия участия в конференции можно запросить по адресу: [ruchs@mail.ru](mailto:ruchs@mail.ru)**

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2019 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **14-16 апреля 2020 года** — выставка **ExpoElectronica**, МВЦ «Крокус Экспо»; +7 (499) 750-08-28

2. **15-17 сентября 2020 года** - 14-я международная специализированная выставка технологий и оборудования для термообработки **ТЕРМООБРАБОТКА-2020**; Экспоцентр, г. Москва, Павильон 7, залы 1, 2; Тел.: +7 (495) 988-16-20.

3. **27 по 29 октября 2020 года** - выставка **ExpoCoating Moscow** и семинар-конференция **"Трансформация традиционных технологий электрохимической и химической обработки поверхности"**, Москва, в МВЦ «Крокус Экспо».

### 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 строительным-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)



## 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, драг-металлов 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 2020 ГОДУ

**Курсы: «Гальванотехника и гальвано – химическая обработка поверхности металлов»**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 61 (КГ - 61)	03 февраля – 07 февраля	33700 – 00
Группа № 62 (КГ - 62)	30 марта – 03 апреля	33700 – 00
Группа № 63 (КГ - 63)	18 мая – 27 мая	40300 – 00
Группа № 64 (КГ - 64)	12 октября – 21 октября*	40300 – 00
Группа № 65 (КГ - 65)	16 ноября – 20 ноября	33700 – 00

\*Посещение 17-й Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2020»

**Курсы: «Аналитический контроль в гальваническом производстве»**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 25 (АКГ - 25)	20 апреля – 24 апреля**	33500 – 00
Группа № 26 (АКГ - 26)	26 октября – 30 октября	33500 – 00

\*\* Посещение 18-ой международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов «Аналитика Экспо 2020»

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

**Регистрация слушателей** день начала курсов с 10-00 до 11-00 часов в МХО им. Д.И. Менделеева по адресу: Москва, Колокольников переулоч, д. 17.

**Проезд:** м. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольникова переулоча.

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 414 корпуса «Вега» (4 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

## Информация для авторов

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» публикует статьи и обзоры, содержащие результаты оригинальных научных и технологических исследований, относящихся к проблемам электрохимии и электрохимической технологии формирования покрытий, их свойств и характеристик, областей применения, коррозии и защиты от коррозии, а также к проблемам смежных областей науки и техники.

Для публикации в журнале принимаются оригинальные материалы (статьи), не публиковавшиеся ранее в других периодических изданиях. Все представляемые для публикации материалы рецензируются.

При направлении материалов для публикации (обзоры, статьи, краткие сообщения, письма в редакцию, информация и т.д.) авторы должны руководствоваться следующими правилами.

1. Размер статей не должен превышать 20 страниц машинописного текста, включая библиографию и подписи к рисункам.
2. Количество рисунков не должно превышать 6, в кратких сообщениях - 2. Таблицы, схемы и иллюстрации должны быть информативны. Данные таблиц и рисунков не должны дублироваться.
3. Статьи, представляющие собой обзор работ, могут иметь объем до 30 страниц.
4. Материал статьи должен характеризоваться оригинальностью и новизной результатов исследований и обобщений, логикой изложения, четкостью формулировок, математической грамотностью, обоснованностью используемых методик.
5. Список литературы и правильность выбора цитируемых источников должны составляться с учетом их доступности для отечественных и зарубежных читателей. Для объективного отражения современного состояния и актуальности решаемой в статье проблемы с последующим определением цели работы, в списке литературы должно быть не менее 15-20 цитируемых источников за последние 10-15 лет (более ранние ссылки и ссылки на материалы конференций не должны превышать 10%). Ссылки на статьи авторов или статьи, опубликованные в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности» (самоцитирование), не должны превышать 30%. **Ссылки на диссертации и авторефераты, учебные и методические пособия не допускаются.**

6. Материалы для публикации представляются в редакцию журнала (адрес редакции: Россия, 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра технологии электрохимических процессов) **по электронной почте [gtech@muctr.ru](mailto:gtech@muctr.ru) а также на CD** или на бумажном носителе в двух экземплярах (в качестве вторых экземпляров могут быть использованы ксерокопии). Материал, оформленный не по правилам, не рассматривается.

7. Оформление рукописи статьи

Текст набирают в Microsoft Word, шрифт - Times New Roman, кегль - 14 пт, цвет - черный, межстрочный интервал - 1.5-2, поля - 20 мм со всех сторон, переносы в тексте не используют. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

На титульном листе приводятся: код УДК; название статьи; фамилия и инициалы автора(ов); организация, в которой выполнена работа, с полным почтовым адресом; электронная почта и телефон ответственного автора; расширенная аннотация (не менее 200 слов со ссылками на рисунки и таблицы статьи), отражающая основное содержание статьи (аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи); ключевые слова статьи (см. пример ниже). В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения.

**Пример**

УДК 621.357.7

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЛАСТИКА

© И.О. Спешилов<sup>1</sup>, П.Ю. Лазарев<sup>1,2</sup>, Т.А. Ваграмян<sup>1</sup>

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 127368, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел. 8(499)9785990, e-mail: speshilov@mail.ru

Определено влияние способов подготовки поверхности диэлектрического материала на основе углепластика (таблица 1, рис. 2, 3), состава раствора серебрения (рис. 4, 5) и режима его работы (рис. 1, 6) на качество формируемого покрытия. Исследована зависимость блеска формируемого покрытия от шероховатости исходного

материала (рис. 7). Определён оптимальный состав раствора травления для получения блестящих покрытий (таблица 2).

Далее указывается предыдущая информация (Название, И.О. Фамилии авторов, и т.д., расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке.

Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы.

**Введение.**

**Методическая часть.**

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.**

**Заключение или выводы.**

**Благодарности** (если необходимо указать, что статья подготовлена в рамках гранта, поблагодарить коллег, которые не являются авторами статьи, но при их содействии подготовлен материал или проведены исследования)

**Список литературы** выполняется в 2 вариантах:

1 вариант включает русские и иностранные (английские, немецкие, испанские, итальянские, португальские, французские и т.п.) источники в оригинальном написании,

2 вариант (References) – все русскоязычные источники не имеющие переводных версий, должны быть указаны на английском языке (фамилии и название журналов записываются латиницей (транслитерация), а название статьи дается в переводе на английский язык.

**Пример.**

Azarko O.E., Kuznetsov V.V., Shakhmaier S.R., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Electrodeposition of thick solid chromium coatings from electrolytes based on trivalent chromium // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 1997. V. 5, N. 4. P. 25-32.

Все иностранные источники записываются аналогично списку 1.

**Сведения об авторах (на русском и английском языках)**

фамилия, имя, отчество автора полностью (если авторов больше чем один, указываются все авторы);

звание, ученая степень, должность

полное название места работы каждого автора в **именительном падеже**. Важно чётко, не допуская иной трактовки, указать место работы каждого автора.

контактная информация (телефон рабочий, e-mail) для каждого автора

Рисунки, таблицы, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках должны размещаться в тексте статьи.

## Подготовка электронного текста

1. Текст набирают в Microsoft Word, шрифт - Times New Roman, кегль - 14 пт, цвет - черный, межстрочный интервал - 1.5-2, поля - 20 мм со всех сторон, переносы в тексте не используют. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

2. Библиографическое описание цитируемых работ в списке литературы следует оформлять в соответствии с приведенными ниже примерами.

### СТАТЬИ ИЗ ЖУРНАЛОВ И СБОРНИКОВ

Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Касаткин В.Э., Корнилова С.И. Применение импульсного тока для получения механически прочных гальванических покрытий с развитой поверхностью // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016. Т. 24. № 4. С. 30-38.

Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А., Фаина С.В. Концентрационный критерий классификации ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // *Теоретические основы химической технологии*. 2012. Т. 46, № 5. С. 569-575

Pavlov S.Yu., Kulov N.N. and Kerimov R.M. Improvement of chemical engineering processes using systems analysis // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48, N. 2. p. 117-123.

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. – 2е изд. – М. : Проспект, 2006. – С. 305–412.

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

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

### ПАТЕНТЫ:



Патент №2592601, МПК С23С 18/50. Способ химического нанесения покрытий из сплава никель-медь-фосфор / Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Невмятулина Х.А. №2015128839/02, заявл.16.07.2015, опубл. 27.07.2016. Бюл. №21.

**МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ**

Скопинцев В.Д., Фирсова Т.Д. Базальтовые волокна и ткани с металлическими покрытиями // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 12-й международной научно-практической конференции. – М., 2015. – С. 97-98.

**ИНТЕРНЕТ-ДОКУМЕНТЫ:**

Официальные периодические издания : электронный путеводитель / Рос. нац. б-ка, Центр правовой информации. [СПб.], 2005–2007. URL: <http://www.nlr.ru/lawcenter/izd/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?номер=366> (дата обращения: 17.04.07).

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

**3. Требования к файлам, предоставляемым в электронном виде:**

Рисунки к статьям, а также рекламные материалы должны быть выполнены с использованием следующих программ:

**Corel Draw версия до 12 включительно** (В Corel Draw все шрифты должны быть переведены в кривые или предоставляются файлы шрифтов)

**Adobe Photoshop 6.0** (изображение должно быть «плоским» - без слоев и дополнительных каналов, но если требуется вносить изменения, то все слои необходимо оставить)

**Adobe InDesign CS3** (должны присутствовать файлы всех шрифтов, а также все связанные файлы)

Допускается представление рисунков, выполненных с использованием **Exel, Origen**.

Цифры и надписи на оси абсцисс и ординат должны быть выполнены в одном кегле и гарнитуре.

(Рекомендуемый кегль - 18, гарнитура - JournalSansC).

**На рисунках не должно быть посторонних линий кроме осей и кривых.**

Рисунки должны быть выполнены в чёрно-белом варианте.

Поддерживаемые носители: CD, e-mail.

**4. Оформление формул в тексте.**

Во избежание недоразумений и ошибок редакция рекомендует авторам не использовать в формулах русских букв. Все формулы должны быть набраны в редакторе формул

**Статьи, оформленные с нарушением вышеприведенных Правил, не будут приняты для публикации в журнале.**

## **Submission of papers Zur Achtung den Autoren**

Two copies should be submitted, in doublespaced typing on pages of uniform size with wide margins. Some flexibility of presentation will be allowed but authors are urged to arrange the subject matter clearly under such headings as: Introduction, Experimental details, Results, Discussion, etc. An abstract at ~300 words should accompany papers.

References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text and collected together in a reference list at the end of the paper. Journal titles should be abbreviated according to the Chemical Abstracts Service Source Index, 1970 edition, and supplements. The abbreviated title should be followed by volume number, year (in parentheses) and page number.

Two sets of figures should be submitted. One set of line drawings should be in a form suitable for reproduction, drawn in black ink on drawing paper (letter height, 35 mm). Photographs should be submitted as clear blackandwhite prints on glossy paper. Each illustration must be clearly numbered. Legends to the illustrations must be submitted in a separate list. All tables and illustrations should be numbered consecutively and separately throughout the paper.

We take articles for publication in any languages they will be translated into Russian by professional translators and edited. Translation cost of 1 page text of article is 9 US dollars. According to our rules 1 page consist of 1800 signs including commas and lacunas.

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

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2020/1; каталог стран СНГ 2020/1;  
Каталог Украины 2020/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2020/1.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

**В редакции также можно приобрести:**

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2018 год (4 номера)	900
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
<b>Фосфатирование.</b> (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Григорян Н.С., и др.	300
<b>Цинкование. Техника и технология.</b> Окулов В.В. (Электронная версия)	100
<b>Электролитическое хромирование.</b> Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	300
<b>Организация гальванического производства.</b> Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
<b>Экологически безопасное гальваническое производство.</b> (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
<b>Промывные операции в гальваническом производстве.</b> Виноградов С.С. Электронная версия.	100
<b>Никелирование.</b> Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	300
<b>Оксидирование алюминия и его сплавов.</b> Скопинцев В.Д.	300

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. 65)

600033 г.Владимир, ул. Элеваторная 6; E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru; (4922) 522343, 522348, факс (4922)522314

### Гальванические технологии (стр. 34)

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. 34)

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

### РТС Инжиниринг (стр. с2)

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

### Компания "СОНИС" (стр. 33)

108841, г. Троицк, ул. Полковника Курочкина, 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. 41)

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. 39)

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. 38)

606008, г. Дзержинск Нижегородской обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46, +7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru

### НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 36)

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. 42)

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. 37)

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

### ТД "Элма" (стр. 62)

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](http://www.galvanotekhnika.info)

Заказ № 2771. Тираж 500 экз.

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





## ExpoCoating Moscow

18-я Международная выставка  
материалов и оборудования  
для обработки поверхности,  
нанесения покрытий  
и гальванических производств

27-29  
октября  
2020

Москва,  
Крокус Экспо



Организатор — компания MVK  
Офис в Санкт-Петербурге

**MVK** Международная  
Выставочная  
Компания

+7 (812) 380 6000  
expocoating@mvk.ru

Запросите  
условия участия:

**expocoating-moscow.ru**

12+