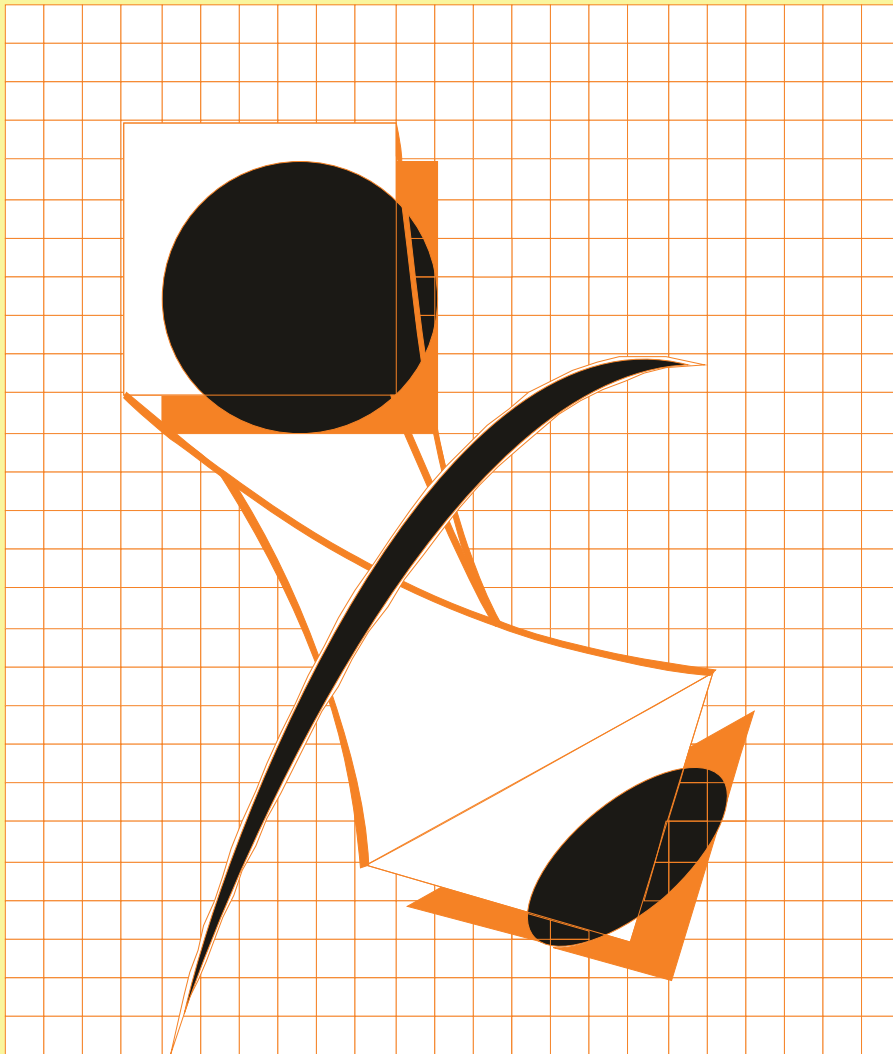


# ГАЛЬВАНOTEХНИКА

# И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



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

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

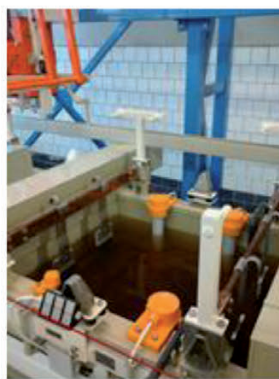


Сделано в России

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](mailto: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, vin-62@mail.ru

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;

д.т.н. Ваграмян Т. А., 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,  
vin-62@mail.ru

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;

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

2020 год

том 28

## Содержание

<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	<b>Механизм проблемно-ориентированного поиска информации по гальванохимической обработке поверхности и защите от коррозии</b> В.В. Фарафонов, Л.Н. Марголин	<b>4</b>
<i>Коррозия и защита материалов</i>	<b>Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозию трубопроводов тепловых сетей</b> Н.П. Румянцева, А. В. Балмасов	<b>12</b>
<i>Обработка поверхности</i>	<b>Исследование электрохимического поведения серебра в растворе хлорида натрия</b> В.С. Белова, А. В. Балмасов	<b>20</b>
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	<b>Сравнительная оценка токсичности гальванического аэрозоля двух электрохимических процессов в биоиспытании на морских микроводорослях</b> К.С. Пикула, И.А. Вахнюк, К.Ю. Кириченко, Т.Ю. Орлова, Ж.В. Маркина, К.С. Голохваст	<b>27</b>
	<b>Исследование процессов электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля в присутствии органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов</b> Аунг Пьяе, Т. А. Хейн, А. В. Колесников	<b>38</b>
	<b>Снижение экологической нагрузки сточных вод гальванического цеха</b> Т.А. Харламова, Ю.Ю. Атаманова	<b>57</b>
	<b>Ионообменное извлечение никеля(II) из промывных вод после химической металлизации в аммиачно-цитратных щелочных растворах</b> Е.Г. Ивашкин, И.Г. Трунова, С.В. Плохов, В.В. Рогожин, Т.И. Девяткина	<b>63</b>
<i>Хроники</i>	<b>Итоги выставки ExpoCoating Moscow 2020</b>	<b>71</b>
<i>Информация</i>	<b>Курсы повышения квалификации</b>	<b>48</b>
	<b>Выставки, конференции, семинары</b>	<b>55</b>
	<b>Информация для авторов</b>	<b>73-74</b>

# ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 4

2020

т. 28

## Contents

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>Mechanism of problem-oriented search for information on electroplating, surface treatment and corrosion protection</b> V. V. Farafonov, L.N. Margolin	<b>4</b>
<i>Corrosion and material protection</i>	<b>Investigation of the effect of nitrogen-containing inhibitor on corrosion of pipelines of heating networks</b> N.P. Rumyantseva, A. V. Balmasov	<b>12</b>
<i>Surface Treatment</i>	<b>Study of the electrochemical behavior of silver in sodium chloride solution</b> V. S. Belova, A. V. Balmasov	<b>20</b>
<i>Environment and Resources Saving</i>	<b>Toxicity comparison of the galvanic aerosols obtained during two electrochemical processes in marine microalgae bioassay</b> K.S. K.S. Pikula, I.A. Vakhnyuk, K. Yu. Kirichenko, T. Yu. Orlova, Zh. V. Markina, K.S. Golokhvast	<b>27</b>
	<b>Investigation of electroflotation extraction processes of a mixture of insoluble copper and nickel compounds in the presence of organic composition used in the treatment of metal surfaces</b> Aung Pyae, T. A. Hein, A. V. Kolesnikov	<b>38</b>
	<b>Reducing the environmental load of wastewater from the electroplating shop</b> T. A. Kharlamova, Yu. Yu. Atamanova	<b>57</b>
	<b>Ion-exchange recovery of nickel(II) from rinsing water after electroless metallization in ammonia-citrate alkaline solutions</b> E. G. Ivashkin, I. G. Trunova, S. V. Plovov, V. V. Rogozhin, T. I. Devyatkina	<b>63</b>
<i>Information</i>	<b>On the training courses for plating engineers</b>	<b>48</b>
	<b>Congressess, Conferences, Meetings</b>	<b>55</b>

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

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_4

УДК: 621.357.7

## **Механизм проблемно-ориентированного поиска информации по гальванохимической обработке поверхности и защите от коррозии**

© **В.В. Фарафонов, Л.Н. Марголин**

Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН), 125190, Москва, ул. Усиевича, д. 20.  
Тел. +7(499) 152-59-81, e-mail: vvf-46@mail.ru

Представлена технология анализа информации, хранящейся в базах данных ВИНИТИ РАН, по заданной теме, которая включает выделение массива данных, создание на его основе проблемно-ориентированной базы и проведение систематизации информации с помощью созданной Системы Управления Реферативными Документами. Приведены примеры использования технологии при подготовке обзора «Электроосаждение композиционных покрытий» и для создания электронной базы обзоров за десятилетний период по всем направлениям химии и химической технологии, необходимой для проведения анализа приоритетных векторов развития теоретических и экспериментальных исследований. С использованием базы данных ВИНИТИ, получен уникальный справочный материал по актуальной тематике, композиционным гальваническим покрытиям, а также дополнительно новые электронные информационные продукты, которые могут быть использованы как база для проведения анализа конкретных научных направлений.

Ключевые слова: композиционные гальванические покрытия, металлические матрицы, дисперсные фазы, база данных

## **Mechanism of problem-oriented search for information on electroplating surface treatment and corrosion protection**

© **V.V. Farafonov, L.N. Margolin**

Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS), Moscow 125190,  
22 Usiyevich st., Bldg. 20  
Tel.+7(499) 152-59-81, e-mail: vvf-46@mail.ru

The technology of analysis of information stored in the databases of VINITI RAS is presented on a given topic, which includes the allocation of a dataset, the creation of a problem-oriented database on its basis and the systematization of information through the established System of Management of Reference Documents. Examples of the use of technology in the preparation of the published review "Electrodeposition of composite coatings" and for the creation of an electronic database of reviews over a ten-year period on all areas of chemistry and chemical technology needed to

analyze the priority vectors of theoretical and experimental research are given. Using the VINITI database, a unique background material on topical topics, compositional galvanic coatings, as well as additional new electronic information products, which can be used as a base for analysis of specific scientific directions, has been obtained.

**Keywords:** composite coatings, metal matrix, dispers phases, database

### Введение

Современная наука не может обойтись без сбора и анализа информации. С приходом современных методов обработки информации первая часть задачи значительно упростилась и успешно решается с привлечением баз данных. В решении второй задачи существенную роль играют научные обзоры. Эта форма научного творчества, как это ни странно в эпоху баз данных с современными поисковыми механизмами, не потеряла своей актуальности. Причина востребованности обзоров в научной среде отчасти кроется в простой истине, лучше воспользоваться уже найденным алмазом, чем перелопачивать для его поиска кучу породы, в т.ч. пустую.

В отсутствии баз данных подготовка обзоров являлась процессом собирательства и глубокого анализа отобранных источников информации. Доступность информации и поисковые механизмы для работы с метаданными изменили сам механизм подготовки, но при этом стало очевидно, что, несмотря на увеличение объема информации, значительно увеличился риск потери ее полноты, в том числе и из-за внутренней политики владельцев баз. Многие специалисты также с сожалением отмечают, что современные обзоры все чаще посвящаются важным, но узким проблемам. Все реже встречаются аналитические

работы практически книжного формата, которые было принято публиковать в таких журналах, как «Успехи химии» и др. Одним из способов возврата обзору статуса вектора развития перспективных научных направлений заключается, видимо, в изменении технологии отбора информации и создании новых современных поисковых механизмов.

### 1. Проблемно-ориентированные базы данных и механизм отбора информации

Статистический анализ баз данных ВИНТИ РАН за период с 2011 по 2019 год показал наличие 33 665 обзорных статей, которые распределены по 21 традиционному направлению химии и химической технологии (физическая, аналитическая химия, технология полимеров, электрохимия и др.)

Из приведенной таблицы следует, что интерес к аналитическим материалам постоянен, в т.ч. по такой важной прикладной тематике, как технология защиты от коррозии.

Среди методов защиты несомненно одно из ведущих мест занимают гальванические покрытия, которые на протяжении более 180 лет привлекают внимание исследователей, о чем свидетельствуют уникальные по своему объему (более 400 библиографических ссылок), охвату источников информации (45 ведущих журналов) и долгожительству обзоры «Успехи гальванотехники. Обзор

Таблица 1. Число научных обзоров по химии и химической технологии в базе данных ВИНТИ РАН

Table 1. Number of scientific reviews on chemistry and chemical technology in the VINITI RAS database

Год публикации	Число обзоров по 21 тематическому направлению	Число обзоров по теме коррозия и защита от коррозии
2011	3982	89
2012	3226	111
2013	3140	85
2014	3870	75
2015	4203	62
2016	4325	56
2017	4005	65
2018	3748	134
2019	3166	225

мировой литературы» [1,2], которые ежегодно на протяжении более десяти лет готовит Т.В. Елинек и перевод которых публикует журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». Невозможно поставить под сомнение ценность представленного в обзорах материалов, однако, как нам кажется, их использовать в качестве даже промежуточного продукта для проведения аналитической работы сомнительно. Нам не известна технология формирования обзора, но отсутствие электронной версии материалов, содержащих помимо библиографии еще и краткое изложение полученных результатов, не позволяет считать ее полноценной проблемно-ориентированной базой данных по гальванике, пригодной для анализа и оценки перспективности направлений исследований.

Проведенный ретроспективный анализ одного из важных направлений гальванотехники, создание композиционных гальванических покрытий (КГП), показал, что интерес к этим новым материалам очень высок. Согласно использованной базе данных статьи обзорного характера на эту тему [3-16] были опубликованы в 2005-2015 гг. и касались, как правило, небольшого числа конкретных систем, охватывали очень узкий спектр тематики по КГП, не давали представления о достижениях в этой области и главное о перспективных возможностях метода.

В соответствии с поставленной задачей предстояло осуществить анализ большого объема информации, провести который с помощью существующих общедоступных механизмов поиска представлялось не рациональным. Поэтому было решено под сформулированные конкретные зада-

чи разработать новую технологию и предложить современные поисковые инструменты.

В 2019 г. в рамках научно-практического семинара Российского химического общества им. Д.И. Менделеева обсуждалась технология формирования обзора по КГП (на тот момент неопубликованного), которая вызвала определенный интерес специалистов-гальванотехников, поэтому мы сочли целесообразным более подробно остановиться на разработанном методе и задачах, которые могут быть решены с помощью этого механизма.

Из базы данных ВИНТИ за период 2009-2019 гг. было извлечено несколько десятков тысяч журнальных статей с ключевым поисковым корнем «гальван». Для сравнения за тот же период обзоры Т.В. Елинека по этой тематике содержали около 4000 документов. Из этого массива была сформирована проблемно-ориентированная база (ПОБ) по гальваническим покрытиям, размером более 1500 документов. Из ПОБ в опубликованный обзор вошло более 400 ссылок на научные статьи. Отбор производился с помощью созданной авторами Системы Управления Реферативными Документами (СУРД), своеобразной микро-СУБД, работающей в среде текстового редактора. Пример использования СУРД приведен на рисунке ниже.

Исходным материалом служил большой текстовый массив реферативных документов ВИНТИ, на котором с помощью СУРД была проведена первичная фильтрация набором поисковых терминов, характерных для изучаемой тематики, в той или иной логической связке. Затем полученные выборки (селекты) были непосредственно

518·док.¶

"<[А-я]@альван\*[.,^!^13]"-"<[А-я]@омпоз\*[.,^!^13]"-"<[А-я]@окрыг\*[.,^!^13]"¶¶

1)·В09024843417·-·11.12-66.548·-·взят·из·11.01-21Ан.111·-·

Электроосаждение·КЭП·Zn-Ni-коллоидный·графит·-·

//·Усп

конфе

Сарат

Андре

Иссле

графи

служб

основ

стекля

стерж

колл.

X=1,2,3.·Защитная·способность·покрытий·оценивалась·с·помощью·снятия· потенциодинамических·кривых,·также·определялись·коэффициент·трения·и·микротвердость·.

Показано,·что·свойства·покрытия·значительно·зависят·от·состава·электролита·и·режима· процесса·-·

АКК·покрытия·композиционные·Н·коррозионно·стойкие,·Zn-Ni-коллоидный·графит,· электролиты,·состав,·влияние·¶¶

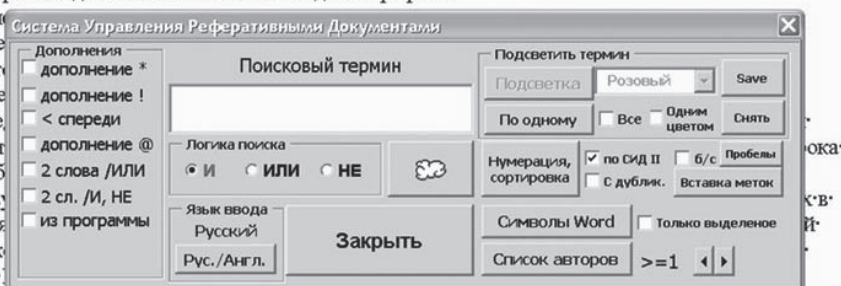


Рис.  
Fig.



подвергнуты последующим операциям поиска, объединения и сортировки.

Использование СУРД позволило существенно упростить и в значительной степени автоматизировать процесс отбора ссылок по конкретным разделам обзора. Для демонстрации возможностей созданного инструмента ниже будет приведено несколько таблиц, получить которые иным путем было бы, как нам представляется, затруднительно, а также некоторые результаты анализа полученных данных.

## 2. Анализ информации по гальванохимической обработке поверхности и свойствам композиционных гальванических покрытий

Для подтверждения правомочности выбора БД ВИНТИ в качестве основы для проведения анализа тенденций в развитии данного конкретного научного направления (разработка КГП) была изучена статистика публикаций за десятилетний период, которая сравнивалась с данными Scopus.

База данных ВИНТИ, как видно из таблицы, при относительном равенстве общего числа документов, содержит на порядки больше работ из России и Германии.

Таким образом, вполне объективно можно утверждать, что информация, которая извлечена из баз данных ВИНТИ, является достаточно полной и ее использование в качестве источника при всестороннем анализе конкретных научных направлений правомерно.

Результатом этапа подготовки обзора стало создание трех рабочих документов:

- массив в несколько десятков тысяч документов по гальванике;
- проблемно-ориентированной базы по композиционным гальваническим покрытиям (1500 документов);
- база данных журнальных статей по КГП (более 400 документов).

Каждый из этих документов универсален в определенных пределах, легко может быть допол-

нен новыми данными и использован для подготовки новых обзоров, аналитических записок и пр.

Целью обзора «Электроосаждение композиционных покрытий» [17] являлась систематизация данных о полученных за 2000-2019 гг. электрохимическим методом металломатричных покрытий в зависимости от природы металла и дисперсной фазы, выявление не исследованных систем, а также анализ развития этого перспективного направления исследований в течение статистически значимого периода.

Гальванические покрытия, как объект исследований, на протяжении многих лет привлекают внимание и ученых и практиков. Одним из новых перспективных направлений в гальванотехнике является получение композиционных покрытий, основу которых составляют металлические матрицы (ММ) и дисперсные фазы (ДФ) разной природы. Введение в электролит для совместного электрохимического осаждения микро-, наночастиц оксидов, карбидов, нитридов, полимеров и др. позволяет регулировать структуру, состав, свойства покрытий, снабжая их новыми характеристиками.

Ниже приведены сведения по частоте использования различных металлов и ДФ в исследованиях, данные о которых попали в ПОБ.

С использованием СУРД были отобраны все известные на данный момент комбинации металлическая матрица/дисперсная фаза. Результаты поиска сведены в 6 таблиц, одна из которых непосредственно взятая из опубликованного обзора, приведена ниже (табл. 5). Заполненные ячейки соответствуют описанным в литературе комбинациям и снабжены указателями от А1 до А74, которые под таблицей содержат ссылки на список литературы к обзору. Для примера показана расшифровка нескольких из указателей (А1, А20, А40 и А74).

Как видно из приведенных данных, наиболее изученными являлись оксиды алюминия, кремния, титана, циркония и церия. Таким образом, описано получение и свойства покрытий только с 15% из возможных комбинаций ММ/ДФ.

Анализ приведенных во всех шести таблицах данных по всем упоминаемым в литературе ДФ позволил сделать ряд заключений. Для всех извест-

Таблица 2. Число журнальных публикаций по композиционным гальваническим покрытиям, отраженных в базах данных

Table 2. Number of journal publications on composite galvanic coatings reflected in databases

Страна	Китай China	Индия India	США United States	Россия Russia	Германия Germany
БД ВИНТИ (VINITI)	174	48	18	102	17
Scopus	149	76	26	4	4

Таблица 3. Распределение публикаций (научных статей) по КП в зависимости от природы металлической матрицы (ММ)

Table 3. Distribution of publications (journal articles) by KP depending on the nature of the metal matrix

Металлическая матрица	Количество публикаций	% от общ.ч.
Ni	156	39,0
Zn	31	7,5
Cu	23	5,75
Cr	23	5,75
Fe	14	3,0
Ag	7	1,5
Au	5	1,25
Sn	5	1,25
Co	3	0,75
Pb	3	0,75
Ti	2	0,5
Mg	2	0,5
W	1	> 0,5
Mo	1	> 0,5
Ir	1	> 0,5
Pt	1	> 0,5
Сплавы		122

Таблица 4. Распределение публикаций (журнальных статей) по КП в зависимости от природы дисперсной фазы (ДФ)

Table 4. Distribution of publications (journal articles) by KP depending on the nature of the dispersed phase

Дисперсные фазы	Количество публикаций	% от общ. ч.
Оксиды	150	37,0
Карбиды	63	17,0
Углерод	75	19,0
Металлы	51	13,0
Нитриды	12	3,2
Сульфиды	5	1,3
Полимеры	24	6,0
Другие	14	3,5

тных ДФ изучено от 10 до 20% возможных комбинаций, что несомненно открывает широкий простор для исследований. Установлено, что далеко не все описанные пары ММ/ДФ изучались с некой практической целью. Некоторые из них представляли скорее теоретический интерес или являлись частью некоторого гомологического ряда исследованных объектов. Как правило, их дальнейшее изучение не проводилось. Особенно много таких примеров в системах с металлом и полимерами в качестве дисперсной фазы. Из этого следует, что по-настоящему изученных составов КГП еще меньше.

Таким образом, предложенная технология позволила достичь поставленную цель анализа состояния и перспектив развития научного направления,

и одновременно получить удобный справочный материал по актуальной научной тематике.

С практической точки зрения полученный материал необходимо было дополнить сведениями о свойствах КГП и влиянии ДФ на их изменение, что важно для разработки новых перспективных материалов с регулируемым набором защитных характеристик. С этой целью был проведен дополнительный анализ данных журнальных статей. Патенты в ПОБ данного обзора не входили. В количестве 349 документов они образовали дополнительную базу данных, готовую для дальнейшего анализа.

Используя СУРД все публикации анализировали на наличие данных об эксплуатационных характеристиках покрытий. Было выбрано

Таблица 5. Систематизированные сведения об исследованных композиционных покрытиях с оксидной ДФ  
Table 5. Systematic information about the studied composite coatings with oxide DP

Матрица	Дисперсная фаза																
	Al	Ti	Zr	Ce	Y	Si	Ge	W	La	Cu	Ni	Mn	Bi	V	Sn	Cr	Cd
Ni	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9								
Ni-Co	A10		A11			A12											
Ni-Zn	A13	A14				A15				A16							
Ni-W	A17		A18			A19											
Ni-P	A20					A21					A22						
Ni-Fe	A23	A24		A25													
Ni-Al				A26													
Ni-Mo						A27											
Ni-P-Cr		A28	A29														
Ni-P-W	A30			A31		A32											
Ni-Zn-P		A33															
Ni-W-B			A34														
Ni-Re	A35																
Co				A36													
Au	A37				A38	A39						A40	A41				
Cu	A42	A43	A44												A45		
Fe	A46		A47		A48	A49										A50	
Zn	A51	A52	A53	A54		A55								A56			
W		A57															
Cr	A58		A59	A60		A61										A62	
Pb		A63	A64			A65											
Fe-Co	A66					A67											
Cu-Sn	A68																
Cr-Fe			A69														
Zn-Co		A70															
Zn-Fe						A71											
Zn-Co-Cr						A72											
Ti-PbO																A73	
УНТ																	A74

**A1:** [22-24, 29, 33, 36, 39, 43, 47-49, 51, 53-55, 58, 64, 65, 67, 70-72].....; **A20:** [85, 87, 113, 409].... **A40:** [118].....**A60:** [141, 144].....**A74:** [155]

шесть параметров, которые наиболее важны для характеристики покрытий и которые зависели от дисперсной фазы. К ним отнесены коррозионно-защитные характеристики (в таблицах «Кор»), износостойкость «ИС», микротвердость «МТв», стойкость к высокотемпературному окислению «ВО», жаропрочность «ЖП», поверхностные структурные характеристики, пористость и адгезионная прочность «Стр». В опубликованном обзоре сведения о свойствах покрытий в зависимости от введенной ДФ сведены в 6 таблиц. Принцип их построения и порядок использования аналогичен приведенному выше для табл. 5

Ниже приведены данные исследования влияния оксидов на свойства матриц (табл. 6).

Предложенная технология сбора и анализа информации с использованием механизма проблемно-ориентированных баз универсальна и может быть предложена для подготовки анализа по любым актуальным научным направлениям. На данный момент собрана исходная база обзоров по химии и химической технологии и массив по новым материалам, перспективным для разработки новых покрытий с уникальными свойствами.

Проведенное предварительное изучение массива данных показало, что сформированные ПОБ пригодны для всестороннего анализа тенденций развития новых научных направлений.

Таблица 6. Изменение характеристик покрытий при введении оксидов в качестве дисперсных фаз

Table 6. Change in coating characteristics when oxides are introduced as dispersal phases

Параметр	Оксиды																
	Al	Ti	Zr	Ce	Y	Si	Ge	W	La	Cu	Ni	Mn	Bi	V	Sn	Cr	Cd
Кор	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8		H9				H10		H11	
ИС	H12	H13	H14		H15	H16					H17						
МТВ	H18	H19	H20	H21		H22										H23	
ВО	H24		H25	H26		H27			H28								
ЖП		H29						H30									
Стр	H31	H32	H33			H34						H35	H36	H37	H38		H39

**H1:** [39, 43, 47, 48, 53, 54, 58, 65, 70, 71, 76, 77, 83, 84, 85, 86, 87, 96, 112, 113, 130, 131, 134, 135, 137, 126, 140, 145, 150]..... **H20:** [20, 25, 98, 108]..... **H39:** [155].

### Литература

1. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2016-2017 годы // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 1. С. 4-10. DOI: 10.47188/0869-5326\_2018\_26\_1\_4.
2. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2017-2018 годы. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 4-8. DOI: 10.47188/0869-5326\_2019\_27\_2\_4.
3. Салахова Р.К., Семенычев В.В. Эффективность применения нанопорошков в производстве гальванических покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 11. С. 36-44.
4. Жачкин С.Ю., Пеньков Н.А., Краснов А.И., Сидоркин О.А. Повышение износостойкости рабочих поверхностей пар трения сельхозмашиной гальванической композицией на основе хрома // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2015. № 1. С. 131-136.
5. Mao X.-G., Ma J., Shen J., Yu Z.-Z. Progress in preparation of corrosion resistant zinc-magnesium alloying coating // Fushi yu fanghu. 2013. V. 34, № 9. P. 761-765.
6. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde // Galvanotechnik. 2011. V. 102, № 6. P. 1322-1324.
7. Lekka M., Zanella C., Klorikowska A., Bonora P.L. Scaling-up of the electrodeposition process of nano-composite coating for corrosion and wear protection // Electrochimica Acta. 2010. V. 55, № 27. P. 7876-7883. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.081
8. Сайфуллин Р.С., Хацринов А.И., Водопьянова С.В., Мингазова Г.Г., Фомина Р.Е. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2009. № 6. С. 80-90, 401.
9. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 3. С. 287-301.

### References

1. Jelinek T.V. Advances in electroplating. Review of world specialized literature for 2016-2017. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2018, vol. 26, no. 1, pp. 4-10. DOI: 10.47188/0869-5326\_2018\_26\_1\_4
2. Jelinek T.V. Advances in electroplating. Review of world specialized literature for 2017-2018. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2019, vol. 27. nn. 2, pp. 4-8. DOI: 10.47188/0869-5326\_2019\_27\_2\_4
3. Salakhova R.K., Semenychev V.V. The effectiveness of the use of nanopowders in the production of galvanic coatings. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2015, no. 11, pp. 36-44.
4. Zhachkin S.Yu., Penkov N.A., Krasnov A.I., Sidorkin O.A. Improving the wear resistance of the working surfaces of friction pairs of agricultural machines with a galvanic composition based on chromium. *Vestn. MichGAU*, 2015, no. 1, pp. 131-136.
5. Mao X.-G., Ma J., Shen J., Yu Z.-Z. Progress in preparation of corrosion resistant zinc-magnesium alloying coating. *Fushi yu fanghu*, 2013, vol. 34, no. 9, pp. 761-765.
6. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde. *Galvanotechnik*, 2011, vol. 102, no. 6, pp. 1322-1324.
7. Lekka M., Zanella C., Klorikowska A., Bonora P.L. Scaling-up of the electrodeposition process of nano-composite coating for corrosion and wear protection. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 27, pp. 7876-7883. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.081
8. Sayfullin R.S., Khatsrinov A.I., Vodopyanova S.V., Mingazova G.G., Fomina R.E. Research in the field of creation of composite electrochemical coatings (CEC) with a dispersed phase of micro- and nanoparticles. *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta*, 2009, no. 6, pp. 80-90, 401.
9. Tseluykin V.N. Composite electrochemical coatings: preparation, structure, properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 312-326. DOI: 10.1134/S2070205109030083.

10. Feng Qiuyuan, Li Tingju, Jin Junze. Research on the mechanism of composite electroplating and its latest progress // *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*. 2007. V. 36, № 3. P. 559-564.
11. Feng Qiu-yuan, Li Ting-ju, Jin Jun-ze. Factors affecting the coprecipitation of particles during electrodeposition of composite coatings // *Cailiao baohu*. 2006. V. 39, № 5, P. 35-39.
12. Qi Xin-hua, Wang Hong-juan. Dispersion and stability of particle dispersions in the electrodeposition bath // *Cailiao baohu*. 2006. V. 39, № 1. P. 31-35.
13. Brooman Eric W. Compliant electrodeposited and electroless nano-structured and nano-composite coatings to replace chromium coatings - Part 2 // *Galvanotechnik*. 2006. V. 97, № 1. P. 58-66.
14. Brooman Eric W. Compliant electrodeposited and electroless nano-structured and nano-composite coatings to replace chromium coatings - Part 1 // *Galvanotechnik*. 2005. V. 96, № 12. P. 2843-2853.
15. Сайфуллин Р.С., Водопьянова С.В., Данилова Н.А., Мингазова Г.Г., Фомина Р.Е. Композиционные электрохимические покрытия — развитие от макро- и микродисперсных систем к нанодисперсным системам // *Наукоем. технол.* 2005. Т. 6, № 8-9. С. 92-97.
16. Sun Wei, Zhang Qin-yi, Ye Wei-ping, Huang Shang-yu. Current status and successes in the development of technology and the study of the mechanism of electrolytic deposition of composite coatings with nanoparticles // *Cailiao baohu*. 2005. V. 38, № 6. P. 41-44.
17. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. Электроосаждение композиционных покрытий // *Известия высших учебных заведений. Химия и хим. Технология*. 2020. Т. 63, № 8. С. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212

#### Сведения об авторах

**Фарафонов Владимир Викторович**, к.х.н., с.н.с., Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН), e-mail: vvf46@mail.ru.

**Марголин Лев Нисонович**, к.х.н., с.н.с., Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН), e-mail: margolinln@mail.ru.

#### Для цитирования

В. В. Фарафонов, Л. Н. Марголин. Механизм проблемно-ориентированного поиска информации по гальванохимической обработке поверхности и защите от коррозии // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т. 28, № 4. С. 4-11. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_4

10. Feng Qiuyuan, Li Tingju, Jin Junze. Research on the mechanism of composite electroplating and its latest progress. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, vol. 36, no. 3, pp. 559-564.
11. Feng Qiu-yuan, Li Ting-ju, Jin Jun-ze. Factors affecting the coprecipitation of particles during electrodeposition of composite coatings. *Cailiao baohu*, 2006, vol. 39, no. 5, pp. 35-39.
12. Qi Xin-hua, Wang Hong-juan. Dispersion and stability of particle dispersions in the electrodeposition bath. *Cailiao baohu*, 2006, vol. 39, no. 1, pp. 31-35.
13. Brooman Eric W. Compliant electrodeposited and electroless nano-structured and nano-composite coatings to replace chromium coatings - Part 2. *Galvanotechnik*, 2006, vol. 97, no. 1, pp. 58-66.
14. Brooman Eric W. Compliant electrodeposited and electroless nano-structured and nano-composite coatings to replace chromium coatings - Part 1. *Galvanotechnik*, 2005, vol. 96, no. 12, pp. 2843-2853.
15. Sayfullin R.S., Vodopyanova S.V., Danilova N.A., Mingazova G.G., Fomina R.E. Composite electrochemical coatings are a development from macro- and microdispersed systems to nanodispersed systems. *Naukoyem. Tekhnol.*, 2005, vol. 6, no. 8-9, pp. 92-97.
16. Sun Wei, Zhang Qin-yi, Ye Wei-ping, Huang Shang-yu. Current status and successes in the development of technology and the study of the mechanism of electrolytic deposition of composite coatings with nanoparticles. *Cailiao baohu*, 2005, vol. 38, no. 6, pp. 41-44.
17. Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V. Electrodeposition of composite coatings. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2020, vol. 63, nn. 8, pp. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212

#### Information about authors

**Farafonov Vladimir Viktorovich**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS), e-mail: vvf-46@mail.ru

**Margolin Lev Nisonovich**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS), e-mail: margolinln@mail.ru

#### For citation

V. V. Farafonov, L. N. Margolin. Mechanism of problem-oriented search for information on galvanochemical treatment of the surface and protection against corrosion. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 4, pp. 4-11. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_4

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_12

УДК 544.6

## **Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозию трубопроводов тепловых сетей**

© 2020 Н.П. Румянцева, А. В. Балмасов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, просп. Шереметевский, 7, 153000, тел. +79201755463, e-mail: np0920@yandex.ru, balmasov@isuct.ru

Проведена оценка коррозионного состояния системы теплоснабжения на территории Тверской области за период эксплуатации 2019-2020 года. Выполнены металлографические и гравиметрические измерения индикаторных пластин из стали 20, которые были установлены в контрольные точки трубопроводов тепловой сети для проведения испытаний. Установлено, что агрессивность сетевой воды по отношению к образцам является высокой, а на отдельных участках аварийной. Зафиксированы коррозионные разрушения по механизму общей неравномерной коррозии, а также язвенной коррозии. Глубина язв составляет от 0,13 до 0,27 мм. Глубина коррозионных повреждений, характерных для общей неравномерной коррозии, составляет от 0,078 до 0,020 мм. Отмечено, что на образцах присутствует слоистая форма коррозии. Показано, что обработка индикаторов коррозии из стали 20 перед установкой в трубопроводы тепловой сети раствором азотсодержащего гетероциклического соединения - меламин с концентрацией 2 г/л обеспечивает снижение скорости коррозии до допустимых значений. Рекомендовано использование азотсодержащего гетероциклического соединения в качестве ингибитора при проведении антикоррозионных мероприятий применительно к оборудованию тепловой сети.

Ключевые слова: трубопроводы тепловых сетей, скорость коррозии, внутренняя коррозия, индикаторы коррозии, агрессивность сетевой воды, азотсодержащее соединение.

## **Investigation of the effect of nitrogen-containing inhibitor on corrosion of pipelines of heating networks**

© 2020 N.P. Rumyantseva, A. V. Balmasov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, E-mail: np0920@yandex.ru, balmasov@isuct.ru

The assessment of the corrosion state of the heat supply system in Tver region for the period of operation of 2019-2020 was carried out. Metallographic and gravimetric measurements of indicator plates made of steel 20, which were installed at the control points of the heating network pipelines for testing, were performed. It was found that the aggressiveness of the network water in relation to the samples is high, and in some areas it is emergency. Corrosion destruction by the mechanism of general non-uniform corrosion, as well as pitting corrosion, was recorded. The depth of ulcers ranges from 0.13 to 0.27 mm. The depth of corrosion damage typical for general non-uniform corrosion ranges from 0.078 to 0.020 mm. It was noted that the samples contain a layered form of corrosion. It is shown that the treatment of corrosion indicators made of steel 20 before the installation in pipelines of a heating network with

a solution of a nitrogen-containing heterocyclic compound - melamine with a concentration of 2 g /l provides a decrease in the corrosion rate to permissible values. It is recommended to use a nitrogen-containing heterocyclic compound as an inhibitor when carrying out anti-corrosion measures as applied to heating network equipment.

Keywords: heating network pipelines, corrosion rate, internal corrosion, corrosion indicators, aggressiveness of supply water, nitrogen-containing compound.

### **Введение**

Согласно ГОСТ 21.705–2016 тепловые сети представляют собой трубопроводы со всеми сопутствующими конструкциями и сооружениями, предназначенные для транспортировки горячей воды, пара и конденсата водяного пара согласно.

Коррозия трубопроводов тепловой сети является одним из основных факторов, определяющих надежность эксплуатации систем теплоснабжения. Наружная, внутренняя, двусторонняя коррозия значительно сокращают ресурс эксплуатации трубопроводов. Внутренняя коррозия, как и наружная, может быть локальной и сплошной. Причины, вызывающие сплошную внутреннюю коррозию, различны. Наиболее частыми причинами являются: неудовлетворительное качество химической водоподготовки или проникновение в тепловую сеть сырой воды, а также развитие стояночной коррозии [1–3]. На стадии проектирования участков теплосети должны предусматриваться конструктивные решения, предотвращающие наружную коррозию труб, с учетом требований РД 153–34.0–20.518–2003, при этом скорость наружной коррозии, учитываемая в проектной документации, для стальных труб не должна превышать 0,03 мм/год в соответствии с СП 124.13330.2012.

При выборе способа защиты стальных труб тепловых сетей от внутренней коррозии и схем подготовки подпиточной воды следует учитывать следующие основные характеристики подпиточной и сетевой воды: жесткость, водородный показатель рН, содержание в воде растворенного кислорода, свободной угольной кислоты, хлоридов, сульфатов, органических примесей [4]. Также в целях эффективного ведения водно-химического режима тепловых сетей проводится корректировка сетевой воды различными ингибиторами [5,6]. В качестве ингибиторов коррозии теплопроводов часто используются органические полифосфаты – фосфонаты и силикаты натрия. Ингибирующие составы на основе органических фосфорных соединений обладают высокой термостойкостью и низкой токсичностью [7, 8].

Для контроля за внутренней коррозией на подающих и обратных трубопроводах тепловых сетей на выводах с источника теплоты и в наиболее

характерных местах следует предусматривать установку индикаторов коррозии. Допускаемую скорость внутренней коррозии следует принимать 0,085 мм/год в соответствии с СП 124.13330.2012 и РД 153–34.1–17.465–00. Состояние внутренней поверхности трубопроводов проверяется в периоды текущего и капитального ремонтов путем осмотра вырезаемых для замены труб снимаемой для осмотра или ремонта арматуры согласно требованиям СТО 70238424.27.060.002–2008.

Для оценки состояния металла трубопроводов и эффективности водно-химического режима необходимо иметь данные по скорости коррозии на различных участках теплосети. Эти данные позволяют установить причины коррозионного повреждения трубопроводов, сделать вывод о долговечности оборудования при данном эксплуатационном режиме и разработать обоснованные мероприятия по защите трубопроводов от внутренней коррозии [9, 10].

До настоящего времени приоритетом при выборе водоподготовки для систем теплоснабжения служила ее стоимость по сравнению с существующими техническими решениями, которые не всегда обеспечивают расчетные параметры – надежность и безопасность на необходимом уровне. В связи с этим обстоятельством в отрасли теплоснабжения складывается перекоп, когда выдерживаются установленные нормы и правила, а износ трубопроводов при этом достигает критических значений. В борьбе с коррозионными повреждениями акцент в отрасли делается на следствии – замене изношенных трубопроводов, а не на причине – коррозии. Исследования показали, что первопричиной возникновения около половины отказов на трубопроводах является именно внутренняя язвенная коррозия [11, 12].

### **Методика эксперимента**

Индикаторы коррозии были использованы для оценки коррозионной агрессивности и влияния сетевой воды на внутреннюю коррозию системы теплоснабжения на территории Тверской области за период эксплуатации 2019–2020 года в соответствии с продолжительностью отопительного сезона.

В соответствии с требованиями РД 153-34.1-17.465-00 в качестве образцов-свидетелей применялись стальные круглые пластины толщиной 2 мм, наружным диаметром 50 мм. В центре пластин высверливалось отверстие диаметром 12 мм для их крепления. На каждой пластине был выбит порядковый номер. Индикаторные пластины были изготовлены из стали 20, в соответствии с конструкционным материалом трубопроводов.

Для установки индикаторов в контрольных точках трубопроводов теплосети вваривались фланцевые штуцера диаметром 80 мм, закрывающиеся глухими фланцами, на которых были приварены стальные стержни с резьбой. В свободном торце каждого стержня высверливалось отверстие, в которое вворачивался шток-держатель, на котором закреплялись образцы-свидетели. Перед установкой в трубопровод у каждой индикаторной пластины измерялись диаметр и толщина с точностью до 0,1 мм. После обмера индикаторные пластины промывались под струей воды, промокались фильтровальной бумагой, затем обезжиривались этиловым спиртом. Далее индикаторы высушивались в сушильном шкафу при 105°C в течение 1 часа, после чего охлаждались до комнатной температуры. После этого пластины взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,0001 г.

Индикаторные пластины устанавливались в виде сборок в контрольных точках прямых и обратных трубопроводов теплосети. Каждая партия была представлена 3 образцами. В две контрольные точки теплосети – в подающий и обратный трубопровод устанавливали параллельно по 2 сборки образцов.

Одна сборка представляла собой три образца, обработанные перед установкой только этиловым спиртом. Индикаторы другой сборки перед установкой выдерживались в растворе гетероциклического азотсодержащего соединения – меламина с концентрацией 2 г/л при комнатной температуре в течение 1 часа, затем высушивались на воздухе. Эффективность использования данного класса соединений представлена в [13-18].

Установка индикаторов коррозии проводилась по окончании ремонта тепловой сети перед заполнением трубопроводов сетевой водой в июне 2019 года. Продолжительность пребывания индикаторных пластин в трубопроводах составила 1 год.

Извлеченные из тепловой сети после 1 года испытаний образцы-свидетели промокали фильтровальной бумагой, а затем высушивали в сушильном шкафу при 105°C в течение 1 часа. Далее образцы очищали мягкой щеткой от продуктов коррозии. Затем пластины обрабатывали при комнатной температуре в 5%-ном раствор соляной кислоты до полного удаления коррозионных отло-

жений и промывали под струей воды. После этого образцы промывали 3%-ным раствором соды, затем струей воды. Далее индикаторы высушивали в сушильном шкафу при 105°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,0001 г.

В журнал учета и обработки индикаторов внутренней коррозии записывали вес каждого индикатора после обработки. Также описывали внешний вид пластины, состояние поверхности, наличие равномерной или язвенной коррозии, указывали количество язв и сквозных разрушений.

Коррозионная агрессивность воды определялась по потерям массы индикаторных пластин. Скорость общей коррозии отдельной индикаторной пластины ( $\Pi$ ), мм/год, согласно РД 153-34.1-17.465-00, рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \frac{47000 (g_1 - g_2 - \Delta g)}{T \cdot S},$$

где  $g_1$  – масса пластины до испытаний, г;  $g_2$  – масса пластины после испытаний и удаления продуктов коррозии, г;  $\Delta g$  – средняя для трех пластин, не участвовавших в испытаниях, потеря массы основного металла после обработки кислотой, г;  $T$  – время испытаний, сут.;  $S$  – площадь поверхности пластины, контактирующей с сетевой водой, мм<sup>2</sup>.

Среднюю скорость коррозии пластин-индикаторов в каждой сборке ( $\Pi_{cp}$ ), мм/год определяли по формуле:

$$\Pi_{cp} = \frac{\Pi_1 + \Pi_2 + \dots + \Pi_n}{n},$$

где  $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_n$  – скорость коррозии отдельной пластины, мм/год;  $n$  – количество пластин в сборке.

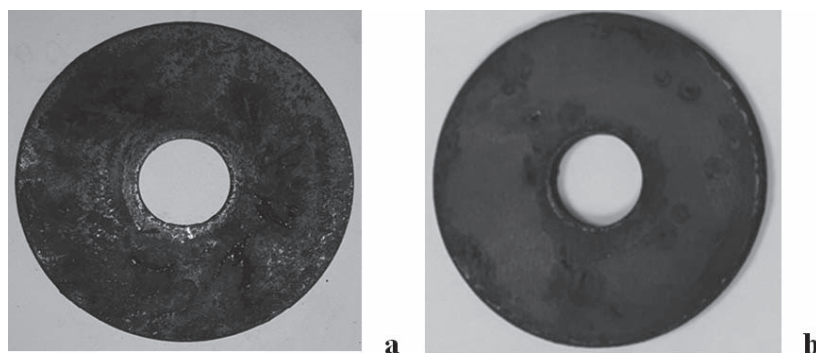
Металлографические исследования выполнялись с применением металлографического микровизора  $\mu$ Vizo-MET-221 с оптико-цифровым каналом наблюдения при 100 и 200-кратном увеличении.

### Результаты и их обсуждение

В процессе визуального осмотра индикаторных пластин, извлеченных из трубопроводов теплосети после 1 года испытаний, на их поверхностях обнаружены отложения коричневого цвета, связанные с коррозионным повреждением металла (рисунок 1). При этом коррозионные отложения неравномерно покрывают поверхности пластин-индикаторов. Таким образом, данный вид коррозии следует классифицировать как общую неравномерную коррозию (рис. 1 а).

На индикаторных пластинах, подвергшихся перед установкой предварительной обработке в растворе, содержащем 2 г/л меламина, площадь





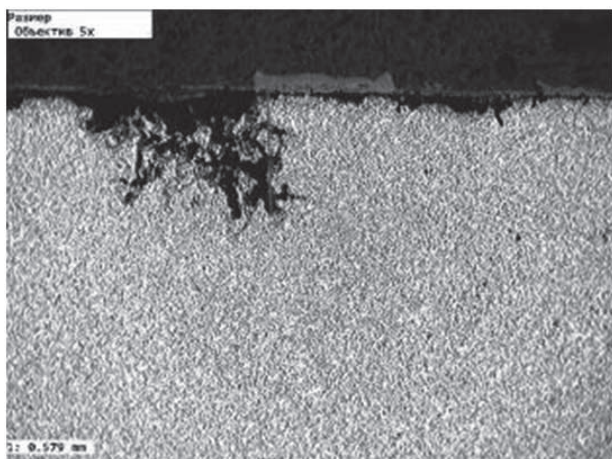
**Рис. 1.** Индикаторные пластины, извлеченные из трубопроводов тепловой сети после 1 года испытаний (2019-2020 год): а – образец, который перед установкой не подвергался обработке; б – образец, который перед установкой подвергался обработке раствором азотсодержащего гетероциклического соединения - меламина с концентрацией 2 г/л

**Fig. 1.** Indicator plates removed from the pipelines of the heating network after 1 year of testing (2019-2020 year): а – a sample that was not treated before installation; б – a sample that was treated with a solution of a nitrogen-containing heterocyclic compound - melamine with a concentration of 2 g/l before the installation

участков коррозионного повреждения была значительно меньше (рис. 1 б).

Для качественной оценки степени интенсивности коррозионных процессов, протекающих в трубопроводах теплосети, были проведены металлографические исследования.

Изображение микроструктуры поверхностных слоев индикаторной пластины, не подвергавшейся обработке, извлеченной из трубопровода теплосети после 1 года испытаний (2019-2020 год) представлено на рис. 2. В поверхностном слое наблюдаются коррозионные язвы и микрорастрескивания, свидетельствующие о неравномерном характере коррозии. Количественные данные о глубине кор-



**Рис. 2.** Микроструктура поверхностных слоев индикатора коррозии, извлеченного из трубопровода теплосети после 1 года эксплуатации (2019-2020 год), который перед установкой не подвергался обработке

**Fig. 2.** Microstructure of surface layers of a corrosion indicator extracted from a heating network pipeline after 1 year of operation (2019-2020 year), which was not treated before installation

розионных повреждений по результатам металлографических исследований индикаторных пластин представлены в таблице 1.

Металлографические исследования поверхностных слоев металла образцов показали наличие под слоем продуктов коррозии более глубоких повреждений по механизму язвенной коррозии. Глубина язв составляет от 0,13 до 0,27 мм. Глубина коррозионных повреждений, характерных для общей неравномерной коррозии, составляет от 0,078 до 0,020 мм. Также следует отметить, что на образцах было выявлено наличие слоистой формы коррозии.

Таким образом, в соответствии с принятой шкалой оценки скорости коррозионного процесса согласно РД 153-34.1-17.465-00, на образцах-свидетелях, снятых с трубопроводов теплосети, наблюдается сильная общая неравномерная коррозия и аварийная язвенная коррозия.

Результаты гравиметрических исследований поверхностей пластин-индикаторов представлены в таблицах 2, 3.

Оценка глубины коррозионных повреждений исследованных индикаторов коррозии теплосети, проведенная по результатам металлографии, коррелирует с результатами, полученными методом весовых потерь, которые показывают, что на прямом и обратном трубопроводах теплосети наблюдается высокая агрессивность сетевой воды. Таким образом, коррозионная стойкость необработанной стали 20 в сетевой воде является низкой, что может приводить к возникновению сквозных коррозионных разрушений трубопроводов. Применение дополнительной обработки раствором азотсодержащего ингибитора обеспечивает уменьшение скорости коррозии образцов-свидетелей. Поэтому для повышения срока службы трубопроводов пред-

Таблица 1. Результаты металлографических исследований индикаторных пластин, извлеченных из трубопроводов теплосети после 1 года испытаний (2019-2020 год), которые перед установкой не подвергались обработке

Table 1. Results of metallographic studies of indicator plates removed from pipelines of the heating network after 1 year of testing (2019-2020 year), which were not processed before installation

Номер образца в партии Sample number in batch	Вид наблюдаемой коррозии Type of corrosion observed	Величина коррозионных повреждений, глубина язв, мм Corrosion damage thickness, depth of ulcers, mm	Агрессивность сетевой воды Aggressiveness of network water
Прямой трубопровод Straight pipeline			
1	Неравномерная общая коррозия Uneven general corrosion	0,09-0,18	Высокая High
	Язвенная коррозия Pitting corrosion	0,13-0,19	Высокая High
2	Неравномерная общая коррозия Uneven general corrosion	0,09-0,16	Высокая High
	Язвенная коррозия Pitting corrosion	0,23-0,27	Аварийная Emergency
3	Неравномерная общая коррозия Uneven general corrosion	0,09-0,20	Высокая High
	Язвенная коррозия Pitting corrosion	0,21-0,25	Аварийная Emergency
Обратный трубопровод Return pipeline			
1	Неравномерная общая коррозия Uneven general corrosion	0,09-0,16	Высокая High
	Язвенная коррозия Pitting corrosion	0,15-0,12	Высокая High
2	Неравномерная общая коррозия Uneven general corrosion	0,09-0,13	Высокая High
	Язвенная коррозия Pitting corrosion	0,17-0,20	Высокая High
3	Неравномерная общая коррозия Uneven general corrosion	0,07-0,08	Допустимая Permissible
	Язвенная коррозия Pitting corrosion	0,10-0,15	Высокая High

ставляется целесообразным введение добавки меламина в сетевую воду.

### Выводы

Установлено, что на индикаторах коррозии, извлеченных из трубопроводов тепловой сети после 1 года испытаний, наблюдается сильная общая неравномерная коррозия и аварийная язвенная коррозия. Также на индикаторных пластинах вы-

явлено наличие слоистой формы коррозии. Представленные показатели соответствуют о высокой агрессивности сетевой воды.

Эффект снижения скорости коррозии трубопроводов тепловой сети при обработке внутренней поверхности оборудования раствором азотсодержащего гетероциклического соединения показанный на индикаторных пластинах, изготовленных из стали 20, подтвержден гравиметрическими измерениями.

Таблица 2. Результаты гравиметрических измерений индикаторных пластин, извлеченных из трубопроводов теплосети после 1 года испытаний (2019-2020 год), которые перед установкой не подвергались обработке

Table 2. Results of gravimetric measurements of indicator plates extracted from the pipelines of the heating network after 1 year of testing (2019-2020 year), which were not processed before installation

Номер образца в партии Sample number in batch	Масса образца до установки в трубопровод, г Sample weight before installation in the pipeline, g	Масса образца после удаления продуктов коррозии, г Sample weight after removal of corrosion products, g	Изменение массы образца, г Change in sample weight, g	Скорость общей коррозии образца, мм/год General corrosion rate of the sample, mm/year	Агрессивность сетевой воды Aggressiveness of network water
Прямой трубопровод Straight pipeline					
1	59,6436	55,5234	4,1202	0,091	Высокая High
2	60,0259	55,9963	4,0296	0,089	Высокая High
3	59,1764	54,8298	4,3466	0,096	Высокая High
Обратный трубопровод Return pipeline					
1	59,3194	58,3963	3,9391	0,087	Высокая High
2	60,0566	57,9849	3,8938	0,086	Высокая High
3	59,7408	55,4848	4,2560	0,094	Высокая High

Таблица 3. Результаты гравиметрических измерений индикаторных пластин, извлеченных из трубопроводов теплосети после 1 года испытаний (2019-2020 год), которые перед установкой подвергались обработке в растворе меламина с концентрацией 2 г/л

Table 3. The results of gravimetric measurements of indicator plates removed from the heating network pipelines after 1 year of testing (2019-2020), which were treated before installation in a melamine solution with a concentration of 2 g/l

Номер образца в партии Sample number in batch	Масса образца до установки в трубопровод, г Sample weight before installation in the pipeline, g	Масса образца после удаления продуктов коррозии, г Sample weight after removal of corrosion products, g	Изменение массы образца, г Change in sample weight, g	Скорость общей коррозии образца, мм/год General corrosion rate of the sample, mm/year	Агрессивность сетевой воды Aggressiveness of network water
Прямой трубопровод Straight pipeline					
1	59,7024	56,0350	3,6674	0,081	Допустимая Permissible
2	60,5650	56,9429	3,6221	0,080	Допустимая Permissible
3	60,2077	56,3139	3,8938	0,086	Высокая High
Обратный трубопровод Return pipeline					
1	60,4486	56,9623	3,4863	0,077	Допустимая Permissible
2	60,5968	57,0199	3,5769	0,079	Допустимая Permissible
3	60,6163	57,2206	3,3957	0,075	Допустимая Permissible

Выявлено, что после обработки индикаторных пластин раствором азотсодержащего ингибитора - меламина с концентрацией 2 г/л, агрессивность сетевой воды переходит от высокой к допустимой, что обеспечивает снижение скорости коррозии до допустимых значений. Таким образом, добавку меламина можно рекомендовать к использованию в качестве ингибитора при проведении антикорро-

зионных мероприятий применительно к оборудованию тепловой сети.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

### Литература

1. Спиридонова Е.В., Сивицкий Д.В., Зайцев В.С. Водоподготовка для тепловых сетей // Современные проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения. Материалы X Национальной конференции с международным участием. Саратов: Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова. 2020. С. 202-206.
2. Мадаева А.Д., Джамалуева А.А., Умарова М.Х., Алиев И.К. Современные методы подготовки воды для систем теплоснабжения // Записки ученого. 2019, № 8 (42). С. 24-28.
3. Чичирова Н.Д., Ахметова И.Г. Традиционные и современные решения методов водоподготовки промышленной теплоэнергетики // Энергосбережение и водоподготовка. 2016, № 3 (101). С. 8-14.
4. Виноградов В.Н., Шатова И.А., Аван В.К., Шувалов А.В. Особенности внутренней коррозии тепловых сетей // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2010, № 4. С. 19-22.
5. Лебедев Л.Л. Разработка водно-химических режимов защиты от коррозии промконтуров теплосетей // Вестник государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012, № 4. С. 154-155.
6. Олейников П.Д., Лакс Г.И., Ефимов И.С., Солодяников В.В. Опыт коррекционной обработки сетевой воды ингибиторами солейотложений и коррозии // Энергетик. 2010, № 4. С. 36-38.
7. Водобольская Н.А. Химический контроль водоподготовки и водно-химических режимов водогрейного оборудования и тепловых сетей: учебное пособие. Челябинск: ЧФ ПЭИпк. 2008. 162 с.
8. Улюкина Е.А. Методы борьбы с коррозией теплоэнергетического оборудования котельных и тепловых сетей в АПК // Вестник ФГОУ ВПО «МАГАУ имени В.П. Горячкина». 2018, № 5(87). С. 45-50. DOI: 10.26897/1728-7936-2018-5-45-50.
9. Маликов Н.М., Нешина Е.Г., Альмусин Г.Т., Амантай Ж.Е. Анализ коррозионного износа трубопроводов и тепловых сетей // Булатовские чтения. 2020. Том 6. С. 150-152.

### References

1. Spiridonova E.V., Sivitskiy D.V., Zaitsev V.S. Water treatment for heating networks. Modern problems and prospects for the development of construction, heat and gas supply and energy supply. *Materials of the X National Conference with International Participation. Saratov: Saratov State Agrarian University N.I. Vavilov.* 2020, pp. 202-206.
2. Madaeva A.D., Dzamalyeva A.A., Umarova M.H., Aliev I.K. Modern methods of waters preparation for heat systems. *Zamitki uchenogo.* 2019, no. 8 (42), pp. 24-28.
3. Chichirova N.D., Ahmetova I.G. Traditional and modern solutions of methods of water treatment of industrial systems. *Energoberezenie i vodopodgotovka*, 2016, no. 3 (101), pp. 8-14.
4. Vinogradov V.N., Shatova I.A., Avan V.K., Shuvalov A.V. Features of internal corrosion of heating networks. *Vestnik of Ivanovo State Power Engineering University*, 2010, no. 4, pp. 19-22.
5. Lebedev L.L. Development of water-chemical regimes for corrosion protection of industrial circuits of heating networks. *Vestnik of the State Technological University. V.G. Shukhova*, 2012, no. 4, pp. 154-155.
6. Oleinikov P.D., Laks G.I., Efimov I.S., Solodyannikov V.V. Experience of correctional treatment of network water with scale and corrosion inhibitors. *Energetik.* 2010, no. 4, pp. 36-38.
7. Vodobolskaya N.A. Chemical control of water treatment and water-chemical modes of water-heating equipment and heating networks. *Chelabinsk: ChF PEIpk*, 2008, 162 p.
8. Ulukina E.A. Methods of preventing corrosion of heat-and-power equipment of boiler and heat supply systems in agriculture. *Vestnik FGOU VPO «MAGAU named after V.P. Goryachkina»*, 2018, no. 5 (87), pp. 45-50. DOI: 10.26897/1728-7936-2018-5-45-50.
9. Malikov N.M., Neshina E.G., Almysin G.T., Amantai J.E. Analysis of corrosion wear of pipelines and heat networks. *Bulatovskie chtenia*, 2020, vol. 6, pp. 150-152.
10. Panteley N.V. Assessment of the state and analysis of damageability of heating grids

10. Пантелей Н.В. Оценка состояния и анализ повреждаемости трубопроводов тепловых сетей // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. 2018. Том 61, № 2. С. 179-188.
11. Сенатов С.Н. Износ в системах теплоснабжения можно обратить вспять // Энергосбережение и водоподготовка. 2018, № 1 (111). С. 38-44.
12. Сенатов С.Н. О предупреждении износа трубопроводов централизованного теплоснабжения // Энергетика. 2017, № 1 (60). С. 34-36.
13. Румянцева Н.П., Балмасов А.В. Влияние ингибитора на коррозионное поведение конструкционных сталей // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Том 28, № 1. С. 51-56. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_1\_51.
14. Румянцева Н.П., Белова В.С., Балмасов А.В. Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозионную стойкость конструкционных сталей // Изв. высш. учебн. завед.: Химия и химич. технология. 2020. Т. 63, № 11. С. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6222.
15. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 227-241.
16. Кузнецов Ю. И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии металлов // Вестник Тамбовского университета. 2013. Т. 18, № 5. С. 2126-2131.
17. Kuznetsov Yu. I. Progress in the Science of Corrosion Inhibitors // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2015. V. 4, № 1. pp. 15-34. DOI: 10.17675/2305-6894-2015-4-1-015-034.
18. Сизая О.И., Челябинева В.Н., Гуменюк О.Л., Квашук Ю.В. Исследование влияния производных 3,4-дихлор-(2H)-пиридазин-3-она на коррозионную стойкость стали // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51, № 5. С. 555-560. DOI: 10.7868/s0044185615050253.
- pipelines. *Energetika. Izvestia vishih uchebnykh zavedeniy I energeticheskikh obiedinenii SNG*, 2018, vol. 61, no. 2, pp. 179-188.
11. Senatov S.N. Wear of heating systems can be reversed. *Energy saving and water treatment*, 2018, no. 1 (111), pp. 38-44.
12. Senatov S.N. On the prevention of deterioration of district heating pipelines. *Energetika*, 2017, no. 1 (60), pp. 34-36.
13. Rumyantseva N.P., Balmasov A.V. Influence of the inhibitor on corrosion behavior of the structural steels. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 1, pp. 51-56. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_1\_51.
14. Rumyantseva N.P., Belova V.S. Balmasov A.V. Study of the effect of nitrogen-containing inhibitor on the corrosion resistance of structural steels. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhn.*, 2020, vol. 63, no. 11, pp. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6222.
15. Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. Physicochemical aspects of metal protection by azoles as corrosion inhibitors. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 3, pp. 219-232.
16. Kuznetsov Yu.I. Organic inhibitors of atmospheric corrosion of metals. *Vestnik Tambovskogo universiteta*, 2014, vol. 18, no. 5, pp. 2126-2132.
17. Kuznetsov Yu. I. Progress in the Science of Corrosion Inhibitors. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2015, vol. 4, no. 1, pp. 15-34. DOI: 10.17675/2305-6894-2015-4-1-015-034.
18. Sizaya O.I., Chelyabieva V.N., Gumenyuk O.L., Kvashuk Y.V. A study of the influence of 3,4-dichloro-(2H)-pyridazin-3-one derivatives on corrosion resistance of steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 51, no. 5, pp. 885-890. DOI: 10.7868/s0044185615050253.

#### Сведения об авторах

**Румянцева Наталья Павловна** – аспирант Ивановского государственного химико-технологического университета, e-mail: np0920@yandex.ru.

**Балмасов Анатолий Викторович** – д.т.н., профессор кафедры Технологии электрохимических производств Ивановского государственного химико-технологического университета, e-mail: balmasov@isuct.ru.

#### Для цитирования

Н.П. Румянцева, А. В. Балмасов. Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозию трубопроводов тепловых сетей // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020 Т. 28, № 4. С. 11-19. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_12

#### Information about authors

**Rumyantseva Natalia Pavlovna** – Postgraduate student, e-mail: np0920@yandex.ru.

**Balmasov Anatoliy Viktorovich** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: balmasov@isuct.ru.

#### For citation

N. P. Rumyantseva, A. V. Balmasov. Investigation of the effect of nitrogen-containing inhibitor on corrosion of pipelines of heating networks. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 4, pp. 11-19. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_12

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_20

УДК: 544.6

## Исследование электрохимического поведения серебра в растворе хлорида натрия

© 2020 В.С. Белова, А. В. Балмасов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, просп.  
Шереметевский, 7, 153000, тел. +79621670426,  
e-mail: valeria\_bel@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Представлены результаты исследования электрохимического поведения серебра, применяемого в качестве электродного материала для медицинской диагностики. Показано, что в 0,9 % растворе хлорида натрия воспроизводимость начальных значений бестокового потенциала серебра в параллельных опытах составляет 5 мВ. При длительной выдержке электрода в растворе хлорида натрия наблюдается минимальное смещение потенциала, что имеет большое значение при записи биопотенциалов. На анодных потенциодинамических поляризационных кривых наблюдается максимум тока, величина которого линейно зависит от квадратного корня из скорости развертки потенциала. Зависимости такого рода характерны для протекания процессов анодного окисления металлов, сопровождающихся формированием на поверхности электрода твердого резистивного слоя. Данные, полученные методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, подтверждают факт формирования на поверхности серебряного электрода при контакте с раствором NaCl электроактивного слоя хлорида серебра, причем начальная стадия этого процесса протекает без наложения внешней поляризации. Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности применения серебра в качестве электродного материала для медицинской диагностики. Для улучшения параметров электродов возможно применение физико-химических методов модификации поверхности их рабочих элементов.

Ключевые слова: электрохимическое поведение металлов, потенциометрия, хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия, коррозионная стойкость.

## Study of the electrochemical behavior of silver in sodium chloride solution

©2020 V. S. Belova, A. V. Balmasov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo,  
153000, E-mail: valeria\_bel@mail.ru, balmasov@isuct.ru

The results of a study of the electrochemical behavior of silver used as an electrode material for medical diagnostics are presented. It was shown that in 0.9% the reproducibility of the initial values of the current-free potential of silver sodium chloride solution is equal to 5 mV in parallel experiments. In long exposure of the electrode in a sodium chloride solution, a minimum potential shift is observed, which is of great importance when recording biopotentials. The anodic potentiodynamic polarization curves exhibit a maximum current, the value of which depends linearly on the square root of the potential sweep rate. Dependences of this kind are characteristic of the processes of anodic oxidation of metals, accompanied by the formation of a solid resistive layer on the electrode surface. The data obtained by scanning electron microscopy and energy dispersive analysis confirm the formation of an electroactive layer of silver chloride on

the surface of a silver electrode upon contact with a NaCl solution, and the initial stage of this process proceeds without superimposing external polarization. The research results indicate the advisability of using silver as an electrode material for medical diagnostics. To improve the parameters of electrodes, it is possible to use physicochemical methods for modifying the surface of their working elements.

Key words: electrochemical behavior of metals, potentiometry, chronopotentiometry, chronovoltammetry, corrosion resistance.

### Введение

Организм человека представляет собой сложную электрохимическую систему. Многие электрические явления в организме можно наблюдать, просто приложив электроды к поверхности тела. Поэтому электрохимические измерения нашли свое применение не только в различных областях химии, но и в медицине. Один из таких методов измерений – электромиография. Электромиография – метод исследования биоэлектрических потенциалов, возникающих в скелетных мышцах человека и животных при возбуждении мышечных волокон [1, 2].

При этом важно отметить, что с помощью поверхностных измерений возможно только грубое измерение электрической активности. Для более точного исследования необходимо вводить микроэлектроды вглубь мышечной ткани. Для этого применяют электромиографические игольчатые электроды.

Концентрические игольчатые электроды представляют собой полую иглу (канюлю) из нержавеющей стали, внутри которой расположен тонкий изолированный от канюли проводник диаметром 0,08–0,15 мм, изготовленный из коррозионно-стойкого материала. Как правило, в качестве материала центрального элемента используют сплавы драгоценных металлов или индивидуальные драгоценные металлы, такие как платина, палладий, родий, золото, реже используется нержавеющая сталь [2–4, 5].

При записи биоэлектрических событий электрод выполняет функцию преобразования ионных токов в электролите в электронный ток в измерительной системе. Электрический контакт между электродом и живой тканью имеет электрический импеданс, высокие значения которого увеличивают искажение сигнала. Это особенно актуально для микроэлектродов из-за их уменьшенных размеров, а также потому, что их импеданс имеет тенденцию увеличиваться еще больше из-за адсорбции биологического материала [2].

Исследователи [6] отмечают, что сплавы из нержавеющей стали могут изменять свойства электродов во время использования. Электроды из нержавеющей стали классифицируются как поляризуемые электроды [7]. Исследования, проведенные Рагхобом и Геддесом, основанные на измерении импеданса границы раздела электрод-электролит в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц, показали, что электрод из нержавеющей стали имел высокий импеданс в диапазоне 30–75 кОм на частоте 100 Гц [7]. Согласно [8], электроды из

нержавеющей стали характеризуются более высоким сопротивлением поверхности раздела металл/раствор, чем электроды других типов.

Стабильность работы микроэлектродов может быть повышена путем физикохимической обработки их поверхности. В частности, Джонсон с коллегами [9] показали, что импеданс иридиевых микроэлектродов может быть уменьшен более чем вдвое после электролитической обработки. В работе [10] показана возможность использовать электрохимическую обработку игольчатых электродов из нержавеющей стали для уменьшения их импеданса. В исследовании [11] были обнаружены изменения импеданса после катодной терапии для двух типов игольчатых электродов.

Снижение импеданса имеет ключевое значение при записи нейронных сигналов. Согласно [5], оксид иридия ( $\text{IrO}_2$ ), биосовместимый оксид металла, с учетом его текстуры, является одним из лучших материалов, обеспечивающих снижение электродного импеданса. Оксид иридия играет важную роль в тех случаях, когда требуется электрическая стимуляция [12, 13], поскольку он представляет собой электроактивный материал, то есть он образует окислительно-восстановительную систему с быстрым переносом заряда на поверхности электрода.

Помимо этого одним из обязательных требований для концентрических игольчатых электродов является стабильность электродного потенциала за время проведения электромиографических измерений. При этом в России подобных электродов не выпускают, а зарубежные технологии предусматривают использование драгоценных металлов, поэтому необходимо проведение исследований для разработки принципиально новых технологий изготовления игольчатых электродов для электромиографии.

Одним из перспективных материалов для изготовления рабочих элементов концентрических игольчатых электродов является серебро. Поверхностные серебряные электроды с нанесенным на них слоем хлорида серебра уже давно успешно применяют для снятия электрокардиограмм и электроэнцефалограмм, где они показывают высокую стабильность даже при многократном использовании. При этом стоимость серебра значительно ниже стоимости металлов подгруппы платины.

Поскольку выпускаемые в настоящее время игольчатые электроды являются дорогостоящими

и при этом одноразовыми изделиями, актуальной задачей является нахождение более дешевых материалов, имеющих при этом высокую коррозионную стойкость и обеспечивающих стабильность измеряемых потенциалов, низкий уровень шумов при регистрации сигнала, а также отсутствие вредного воздействия на организм человека. Именно поэтому важную роль имеет исследование электрохимического поведения серебра в растворе хлорида натрия, моделирующем биологическую среду человека.

### Методика эксперимента

Одним из обязательных требований, предъявляемым к концентрическим игольчатым электродам, является стабильность электродного потенциала за время проведения электромиографических измерений. Поэтому в качестве одного из основных методов исследования был выбран метод хронопотенциометрии при отсутствии внешней поляризации. Для изучения анодного окисления серебра были проведены хроновольтамперометрические измерения. Исследования проводили в физиологическом растворе – 0,9% растворе хлорида натрия, который моделирует биологическую среду человека. Температура раствора во всех экспериментах составляла 25°C.

Изучение электрохимического поведения серебра осуществляли в стеклянной ячейке. При хронопотенциометрических исследованиях использовали двухэлектродную схему подключения, при хроновольтамперометрических – трехэлектродную. Скорость развертки потенциала составляла 2, 5, 10 и 20 мВ/с. Регулирование потенциала рабочего электрода и регистрацию тока, протекающего в ячейке, осуществляли при помощи потенциостата Р-30J, работающего под управлением персонального компьютера.

Рабочие электроды были изготовлены в виде диска, запрессованного во фторопластовую оболочку. Рабочей поверхностью электрода являлся торец диска площадью 0,08 см<sup>2</sup>. Перед проведением измерений рабочую поверхность полировали с использованием полировальной пасты на основе оксида алюминия «DIALUX BLANC», затем обезжиривали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измеренные значения потенциалов затем пересчитывали относительно водородного электрода.

Состав поверхностного слоя, формирующегося на электроде в процессе выдержки в растворе хлорида натрия, исследовали с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDX). Химический состав определяли с помощью детектора по спектру характеристического рентгенов-

ского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка и атомов объекта.

### Результаты и их обсуждение

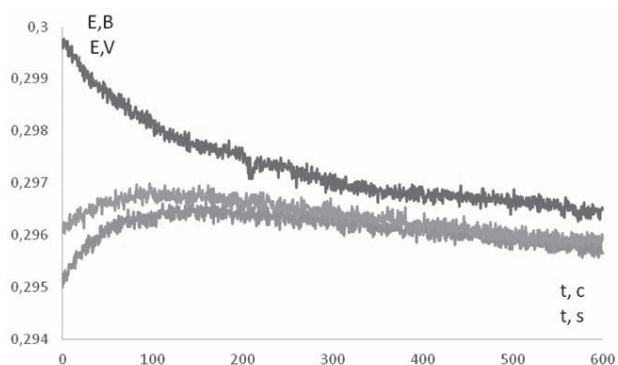
Рабочая поверхность серийно выпускаемых концентрических игольчатых электродов подвергается только механической обработке. Поэтому на первом этапе исследований было изучено электрохимическое поведение серебряных электродов, поверхность которых не подвергалась химической или электрохимической обработке. В ходе механического полирования на поверхности металлов образуются оксидные слои нестехиометрического состава, поэтому потенциалы большинства металлов в растворе хлорида натрия имеют большой разброс значений. Электроположительные металлы, в частности, серебро, в меньшей степени подвержены окислению кислородом воздуха. Результаты хронопотенциометрических исследований (рис. 1 – 2) подтверждают возможность применения серебра для изготовления активных элементов игольчатых электродов – разброс начальных значений потенциалов в серии параллельных экспериментов не превышал 5 мВ, что превосходит результаты, полученные при использовании платиновых и палладиевых электродов. При этом во время длительной выдержки в растворе хлорида натрия наблюдается сближение потенциалов, регистрируемых в ходе параллельных измерений, и уже через 5 минут разброс значений потенциалов не превышает 2 мВ (рис. 1).

Изменение потенциала во время длительных получасовых испытаний не превысило 4 мВ при низком уровне высокочастотных осцилляций (рис. 2).

Причина подобной стабильности потенциалов серебряных электродов может заключаться в следующем. Наблюдаемые значения бестоковых потенциалов находятся в интервале 0,294 – 0,298 В, что существенно отличается от стандартного потенциала серебра, равного 0,799 В. Они намного ближе к равновесному потенциалу хлоридсеребряного электрода, значение которого в 0,9 % растворе NaCl составляет 0,278 В. Это позволяет предположить возможность образования слоя хлорида серебра на поверхности серебряного электрода без воздействия внешней поляризации. При этом визуально изменения состояния поверхности серебряного электрода не наблюдается, что может быть связано с малой толщиной хлоридного слоя. Однако изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, свидетельствуют о том, что даже непродолжительная выдержка серебра в растворе хлорида натрия приводит к появлению на его поверхности светлых участков (рис. 3).

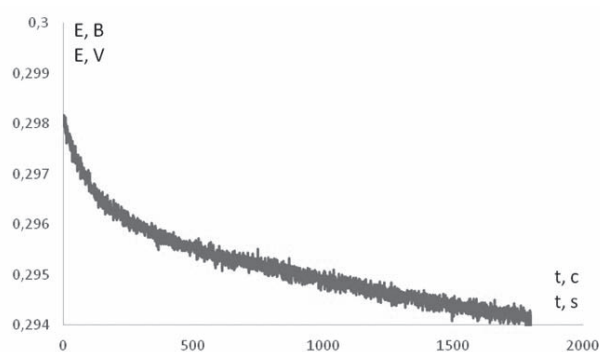
Непосредственное доказательство образования хлорида серебра было получено методом энергодисперсионного анализа. После выдержки серебряного электрода в растворе хлорида натрия





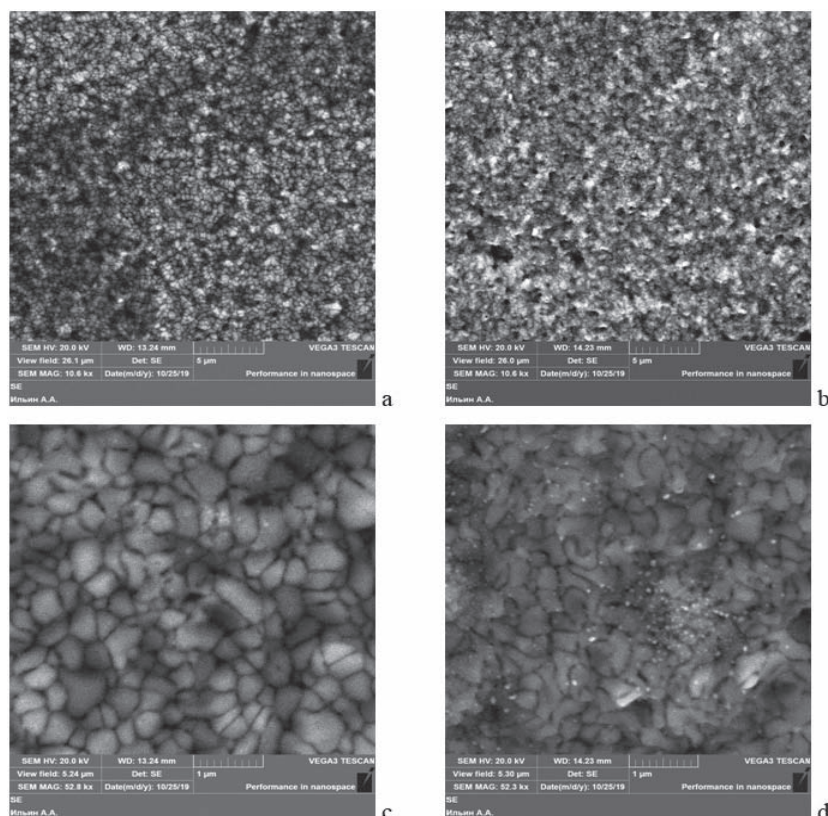
**Рис. 1.** Зависимость потенциала электрода из серебра от времени выдержки в растворе хлорида натрия (3 параллельных измерения)

**Fig. 1.** The dependence of the potential of the silver electrode on the exposure time in a solution of sodium chloride (3 parallel measurements)



**Рис. 2.** Зависимость потенциала электрода из серебра от времени выдержки в растворе хлорида натрия при длительных испытаниях

**Fig. 2.** The dependence of the potential of the silver electrode on the exposure time in a solution of sodium chloride during long-term tests



**Рис. 3.** СЭМ изображения поверхности серебряного электрода при различных увеличениях до (а, с) и после 3 минут выдержки в 0,9% растворе NaCl (b, d). Масштаб: а, b – 5 мкм, с, d – 1 мкм

**Fig. 3.** SEM images of the silver electrode surface at different magnifications before (a, c) and after 3 min. exposure in solution 0.9% NaCl (b, d). Scale: a, b - 5 μm, c, d - 1 μm

на EDX-спектрах наблюдался хорошо выраженный пик хлора, который отсутствовал при анализе поверхности исходного образца (рис. 4).

Результаты количественного анализа поверхностного слоя, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что состав светлых участков, образовавшихся в ходе выдержки серебра в растворе хлорида натрия, близок к стехиометрическому составу AgCl.

Согласно требованиям, предъявляемым к концентрическим игольчатым электродам, время стабилизации их потенциала должно быть менее 1 с. Ускорение процесса формирования потенциалоопределяющего слоя хлорида серебра можно обеспечить путем наложения анодной поляризации [14,15]. Подтверждение этого было получены

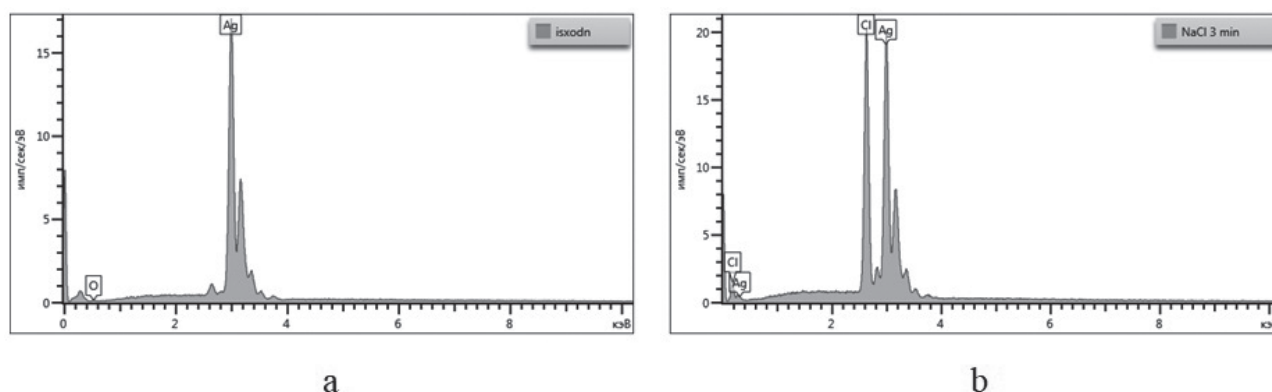
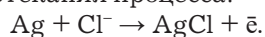


Рис. 4. EDX спектр поверхности серебряного электрода  
а - исходный образец, б - после 3 минут выдержки в растворе 0,9% NaCl

Fig. 4. EDX spectrum of the silver electrode surface a - initial sample, b - after 3 min. exposure to 0.9% NaCl solution

путем регистрации анодных потенциодинамических поляризационных кривых.

Для серебряных электродов существенный рост тока на поляризационных кривых наблюдался при анодных потенциалах положительнее 0,3 В (рис. 5). Такие значения потенциалов соответствуют началу протекания процесса:



При этом на поляризационных кривых наблюдался максимум тока, величина которого линейно зависит от квадратного корня из скорости развертки потенциала (рис. 6). Зависимости такого рода характерны для протекания процессов анодного окисления металлов, сопровождающихся формированием на поверхности электрода труднорастворимого резистивного слоя [16, 17]. Снижение тока после достижения максимума было незначительным, что может быть связано с высокой пористостью поверхностного слоя.

Таким образом, результаты, полученные в ходе потенциометрических и хроновольтамперо-

метрических исследований, свидетельствуют о возможности формирования на поверхности серебряного электрода при контакте с раствором хлорида натрия электроактивного слоя хлорида серебра, причем начальная стадия этого процесса протекает без наложения внешней поляризации.

При наложении внешнего тока процесс модификации поверхности ускоряется. За счет этого толщина поверхностного слоя может быть увеличена, что обеспечит меньшую зависимость результатов электромиографических измерений от внешних факторов.

#### Выводы

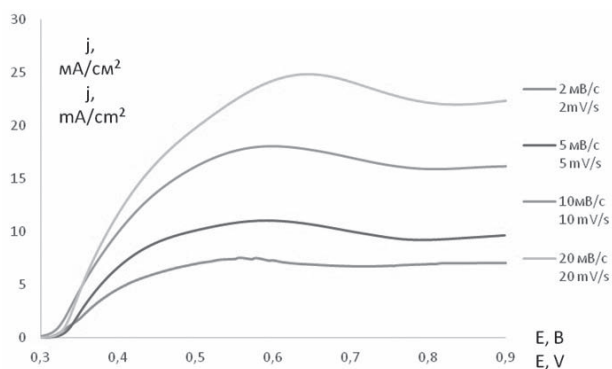
Полученные результаты потенциодинамических и хроновольтамперометрических исследований поведения серебра в растворе хлорида натрия показывают возможность его применения в качестве рабочего элемента концентрических игольчатых электродов.

В растворе хлорида натрия для серебра воспроизводимость начальных значений бестокового

Таблица 1. Результаты количественного анализа поверхности серебряного электрода до и после выдержки в растворе 0,9% NaCl

Table 1. Results of the quantitative analysis of the silver electrode surface before and after exposure in a 0.9% NaCl solution

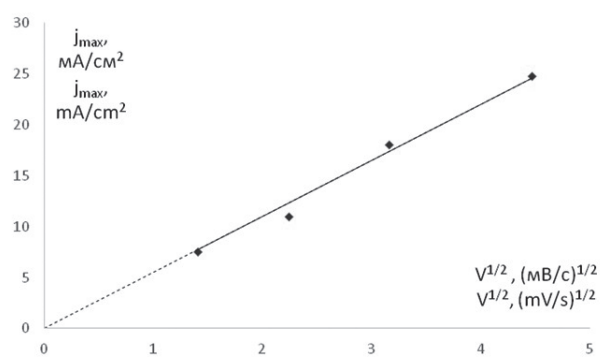
Образец Sample	Элемент Element					
	Ag		Cl		O	
	Содержание, масс.% Content, wt%	Сигма, масс.% Sigma, wt%	Содержание, масс.% Content, wt%	Сигма, масс.% Sigma, wt%	Содержание, масс.% Content, wt%	Сигма, масс.% Sigma, wt%
Серебро после механической обработки Silver after machining	98.17	0.36	–		1.83	0.36
Серебро после выдержки в растворе NaCl Silver after exposure to NaCl solution	77.58	0.17	22.42	0.17	–	



**Рис. 5.** Анодные потенциодинамические (2, 5, 10 и 20 мВ/с) поляризационные кривые на серебряном электроде в растворе 0,9% NaCl  
**Fig. 5.** Anodic potentiodynamic (2, 5, 10 and 20 mV/s) polarization curves on a silver electrode in a solution of 0.9% NaCl

потенциала в параллельных опытах составляет 5 мВ как при непродолжительных испытаниях, так и во время длительной выдержки электрода в электролите. При этом наблюдается минимальное смещение потенциала во времени, что имеет большое значение при регистрации биопотенциалов.

Результаты анодных потенциодинамических поляризационных исследований свидетельствуют о возможности ускорения процесса формирования на поверхности серебряного электрода электроактивного слоя хлорида серебра. Поэто-



**Рис. 6.** Зависимость плотности тока от скорости развертки потенциала на серебряном электроде в растворе 0,9% NaCl  
**Fig. 6.** Dependence of the current density on the potential sweep rate on a silver electrode in a 0.9% NaCl solution

му для улучшения параметров концентрических игольчатых электродов возможно применение физико-химических методов модификации поверхности их рабочих элементов.

*Исследование проведено при финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» Договор №13702ГУ/2018 от 01.04.2019.*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

### Литература

1. Kim J.-E. et al. Basic concepts of needle electromyography // *Ann. Clin. Neurophysiol.* 2019. V. 21, № 1. P. 7-15. DOI: 10.14253/acn.2019.21.1.7.
2. Fontes M.B.A. Electrodes for bio-application: Recording and stimulation // *Journal of Physics: Conference Series.* Institute of Physics Publishing, 2013. V. 421, № 1. P. 1-7. DOI: 10.1088/1742-6596/421/1/012019.
3. Stålberg E. V., Sanders D.B. Jitter recordings with concentric needle electrodes // *Muscle and Nerve.* 2009. V. 40, № 3. P. 331-339. DOI: 10.1002/mus.21424.
4. Albulbul A. Evaluating major electrode types for idle biological signal measurements for modern medical technology // *Bioengineering.* MDPI AG. 2016. V. 3, № 3. P. 1-10. DOI: 10.3390/bioengineering3030020.
5. Mills K.R. The basics of electromyography // *J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry.* 2005. V.76, № 2. P.32-35. DOI: 10.1136/jnnp.2005.069211.
6. Khambete N.D. et al. Impedance measurement system for concentric needle electrodes // *IEEE/ Engineering in Medicine and Biology Society Annual Conference.* 1995. DOI: 10.1109/RCEMBS.1995.508704.
7. Ragheb T., Geddes L.A. The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density // *Ann. Biomed. Eng.*

### References

1. Kim J.-E. et al. Basic concepts of needle electromyography. *Ann. Clin. Neurophysiol.* 2019, vol. 21, no. 1, pp. 7-15. DOI: 10.14253/acn.2019.21.1.7.
2. Fontes M.B.A. Electrodes for bio-application: Recording and stimulation. *Journal of Physics: Conference Series.* Institute of Physics Publishing, 2013, vol. 421, no. 1, pp. 1-7. DOI: 10.1088/1742-6596/421/1/012019.
3. Stålberg E. V., Sanders D.B. Jitter recordings with concentric needle electrodes. *Muscle and Nerve*, 2009, vol. 40, no. 3, pp. 331-339. DOI: 10.1002/mus.21424.
4. Albulbul A. Evaluating major electrode types for idle biological signal measurements for modern medical technology. *Bioengineering.* MDPI AG., 2016, vol. 3, no. 3, pp. 1-10. DOI: 10.3390/bioengineering3030020.
5. Mills K.R. The basics of electromyography. *J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry*, 2005, vol. 76, no. 2, pp. 32-35. DOI: 10.1136/jnnp.2005.069211.
6. Khambete N.D. et al. Impedance measurement system for concentric needle electrodes. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Society Annual Conference*, 1995. DOI: 10.1109/RCEMBS.1995.508704.
7. Ragheb T., Geddes L.A. The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density. *Ann. Biomed. Eng. Kluwer*

Kluwer Academic Publishers, 1991. V. 19, № 2. P. 151-163. DOI: 10.1007/BF02368466.

8. Grimnes S., Martinsen Ø.G. Electrode polarization impedance in weak NaCl aqueous solutions // *IEEE Transactions on biomedical engineering*, 2005. V. 52, № 12. P. 2093–2099 DOI: 10.1109/TBME.2005.857639.

9. Johnson M.D. et al. Bias voltages at microelectrodes change neural interface properties in vivo // *Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology - Proceedings*, 2004. V. 26, № 6. P. 4103–4106. DOI: 10.1109/IEMBS.2004.1404145.

10. Kalvøy H. et al. Electrical impedance of stainless steel needle electrodes // *Ann. Biomed. Eng.*, 2010. V. 38, № 7. P. 2371–2382. DOI: 10.1007/s10439-010-9989-2.

11. Kalvøy H. et al. Impedance-based tissue discrimination for needle guidance // *Physiol. Meas.*, 2009. V. 30, № 2. P. 129–140. DOI: 10.1088/0967-3334/30/2/002.

12. Weiland J.D., Anderson D.J. Chronic neural stimulation with thin-film, iridium oxide electrodes // *IEEE Trans. Biomed. Eng. IEEE*, 2000. V. 47, № 7. P. 911–918. DOI: 10.1109/10.846685.

13. Meyer R.D. et al. Electrodeposited iridium oxide for neural stimulation and recording electrodes // *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng.*, 2001. V. 9, № 1. P. 2–11. DOI: 10.1109/7333.918271.

14. Birss V.I., Smith C.K. The anodic behavior of silver in chloride solutions-I. The formation and reduction of thin silver chloride films // *Electrochim. Acta*, 1987. V. 32, № 2. P. 259–268.

15. Giles R.D. The anodic behaviour of silver single crystal electrodes in concentrated chloride solutions // *J. Electroanal. Chem.*, 1970. V. 27, № 1. P. 11–19.

16. Гришина Е.П., Удалова А.М., Румянцев Е.М. Анодное окисление серебра в концентрированных растворах серной кислоты // *Электрохимия*, 2003. Т. 39, № 8. С. 1003–1007.

17. Балмасов А.В., Чашина Е.Н. Анодное поведение сплава серебра с медью в водно-органических растворах тиоцианата калия // *Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология*, 2009. Т. 52, № 2. С. 57–61.

*Academic Publishers*, 1991, vol. 19, no. 2, pp. 151–163. DOI: 10.1007/BF02368466.

8. Grimnes S., Martinsen Ø.G. Electrode polarization impedance in weak NaCl aqueous solutions. *IEEE Transactions on biomedical engineering*, 2005, vol. 52, no. 12, pp. 2093–2099 DOI: 10.1109/TBME.2005.857639.

9. Johnson M.D. et al. Bias voltages at microelectrodes change neural interface properties in vivo. *Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology - Proceedings*, 2004, vol. 26, no 6, pp. 4103–4106. DOI: 10.1109/IEMBS.2004.1404145.

10. Kalvøy H. et al. Electrical impedance of stainless steel needle electrodes. *Ann. Biomed. Eng.*, 2010, vol. 38, no. 7, pp. 2371–2382. DOI: 10.1007/s10439-010-9989-2.

11. Kalvøy H. et al. Impedance-based tissue discrimination for needle guidance. *Physiol. Meas.*, 2009, vol. 30, no. 2, pp. 129–140. DOI: 10.1088/0967-3334/30/2/002.

12. Weiland J.D., Anderson D.J. Chronic neural stimulation with thin-film, iridium oxide electrodes. *IEEE Trans. Biomed. Eng. IEEE*, 2000, vol. 47, no. 7, pp. 911–918. DOI: 10.1109/10.846685.

13. Meyer R.D. et al. Electrodeposited iridium oxide for neural stimulation and recording electrodes. *IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil.*, Eng, 2001, vol. 9, no. 1, pp. 2–11. DOI: 10.1109/7333.918271.

14. Birss V.I., Smith C.K. The anodic behavior of silver in chloride solutions-I. The formation and reduction of thin silver chloride films. *Electrochim. Acta*, 1987, vol. 32, no. 2, pp. 259–268.

15. Giles R.D. The anodic behaviour of silver single crystal electrodes in concentrated chloride solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1970, vol. 27, no. 1, pp. 11–19.

16. Grishina E.P., Udalova A.M., Rumyantsev E.M. Anodic oxidation of silver alloys in silver alloys in concentrated sulfuric acid solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2003, vol. 39, no. 8, pp. 903–906.

17. Balmasov A.V., Chashina E.N. Anodic behavior of a silver-copper alloy in aqueous-organic solutions of potassium thiocyanate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol*, 2009, vol. 52, no. 2, pp. 57–61.

#### Сведения об авторах

**Белова Валерия Сергеевна** – аспирант Ивановского государственного химико-технологического университета, e-mail: valeria\_bel@mail.ru.

**Балмасов Анатолий Викторович** – д.т.н., профессор Ивановского государственного химико-технологического университета, e-mail: balmasov@isuct.ru

#### Information about authors

**Belova Valeriya S.** – Postgraduate student, e-mail: valeria\_bel@mail.ru.

**Balmasov Anatoliy V.** – Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: balmasov@isuct.ru.

#### Для цитирования

В.С. Белова, А. В. Балмасов. Исследование электрохимического поведения серебра в растворе хлорида натрия // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т. 28, № 4. С. 20–26.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_20

#### For citation

V. S. Belova, A. V. Balmasov. Investigation of the electrochemical behavior of silver in a sodium chloride solution. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*. 2020, vol. 28, no. 4, pp. 20–26.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_20

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_27

УДК 574.64

## Сравнительная оценка токсичности гальванического аэрозоля двух электрохимических процессов в биоиспытании на морских микроводорослях

© К.С. Пикула<sup>1,2</sup>, И.А. Вахнюк<sup>1</sup>, К.Ю. Кириченко<sup>1</sup>,  
Т.Ю. Орлова<sup>3</sup>, Ж.В.Маркина<sup>1,3</sup>, К.С. Голохваст<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690922, Приморский край, остров Русский, п. поселок Аякс, 10

<sup>2</sup> Всероссийский институт генетических ресурсов растений имени Н.И. Вавилова, 190031, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 42, 44

<sup>3</sup>Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, 690041, Владивосток, ул. Пальчевского, д.17

<sup>4</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, 690041, Владивосток, ул. Радио, 7  
Тел. 8(423) 2652424, e-mail: k.pikula@mail.ru

Целью данной работы являлось проведение токсикологической оценки производных двух электрохимических процессов гальванического производства. Для исследования были отобраны образцы твердых частиц, образующихся при осуществлении процессов травления алюминия и травления цветных металлов. Токсичность полученных образцов была оценена с использованием стандартного тест-метода – ингибирования скорости роста морских микроводорослей. Кроме того, было оценено изменение поляризации мембран клеток микроводорослей при воздействии отобранных образцов. В качестве тест-объектов были использованы морские микроводоросли *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum*, выделенные в заливе Петра Великого (Японское море, Владивосток). По итогам проведенных биоиспытаний было показано, что образец, полученный в цехе травления цветных металлов, проявил значительно более выраженное токсическое действие по сравнению с образцом, полученным в цехе травления алюминия. Так, максимальная использованная концентрация образца из цеха травления цветных металлов (50% от среды культивирования микроводорослей) за 72 часа привела к сокращению численности живых клеток микроводорослей на 50-70% в сравнении с контролем (Рисунок 2). В то время как образец из цеха травления алюминия при аналогичных условиях привел к сокращению численности клеток микроводорослей на 15-20%. Воздействие обоих исследованных образцов привело к увеличению поляризации клеточных мембран микроводорослей (гиперполяризация). Следует отметить, что уровень гиперполяризации значительно сильнее для микроводорослей, подвергшихся воздействию образца из цеха травления цветных металлов, что коррелирует с данными ингибирования скорости роста микроводорослей. После 72 часов воздействия образец из цеха травления алюминия увеличил поляризацию клеток микроводорослей на 13-19%, а образец из цеха травления цветных металлов – на 43-82% (Рисунок 3). Таким образом, частицы аэрозоля, образующиеся в цехе травления цветных металлов, способны оказать хроническое токсическое действие на живые организмы и привести к нарушению функций клеток при долгосрочном воздействии даже в невысоких концентрациях.

Ключевые слова: гальваническое производство; взвешенные частицы; токсичность, тест-объекты.

## Toxicity comparison of the galvanic aerosols obtained during two electrochemical processes in marine microalgae bioassay

© K.S. Pikula<sup>1,2</sup>, I.A. Vakhnyuk<sup>1</sup>, K.Yu. Kirichenko<sup>1</sup>,  
T.Yu. Orlova<sup>3</sup>, Zh. V. Markina<sup>1,3</sup>, K.S. Golokhvast<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Far Eastern Federal University, 690922, Primorsky Territory, Russky Island, village Ajax, 10

<sup>2</sup> National Scientific Center for Marine Biology named after A.V. Zhirmunsky (NSCMB FEB RAS), 690041, Vladivostok, st. Palchevsky, 17

<sup>3</sup> All-Russian Institute of Plant Genetic Resources named after N.I. Vavilova (VIR), 190031, St. Petersburg, st. Bolshaya Morskaya, 42, 44  
Tel. 8(423) 2652424, e-mail: k.pikula@mail.ru

The aim of this work was to carry out the toxicological assessment of by-products in two electrochemical processes employed in electroplating. For the study, we collected samples of solid particles formed during aluminum etching and non-ferrous metals etching. The toxicity of the obtained samples was assessed using the standard test method – inhibition of marine microalgae growth rate. Also, we evaluated the change in the polarization of the membranes of microalgae cells influenced by the collected samples. Marine microalgae *Heterosigma akashiwo* and *Porphyridium purpureum* isolated in Peter the Great Gulf (Sea of Japan, Vladivostok) were used as test objects. Based on the results of the biotests, we showed that the sample obtained in the non-ferrous metals etching shop exhibited a significantly more pronounced toxic effect compared to the sample obtained in the aluminum etching shop. The maximum used concentration of the sample from the non-ferrous metals etching shop (50 % of the culture medium of microalgae) led to a 50-70 % decrease in the number of microalgae living cells in 72 hours compared to the control group. While the sample from the aluminum etching shop under similar conditions led to a 15-20 % decrease in the number of microalgae cells. The exposure to both studied samples led to an increase in the polarization of microalgae cell membranes of (hyperpolarization). It should be noted that the level of hyperpolarization is much stronger for microalgae exposed to the sample from the non-ferrous metals etching shop, which correlates with the data on microalgae growth rate inhibition. After 72 hours of exposure, the sample from the aluminum etching shop increased the polarization of microalgae cells by 13-19 %, and the sample from the non-ferrous metals etching shop – by 43-82%. (Figure 3). In summary, aerosol particles formed in the non-ferrous metals etching shop can have a chronic toxic effect on living organisms and lead to cell dysfunction during long-term exposure even at low concentrations.

Keywords: galvanic production; suspended particles; toxicity, test objects.

### Введение

Гальваническое производство задействовано в различных отраслях промышленности, включая оборонный сектор экономики, машиностроение, приборостроение и т.д. Наряду с растущими объемами производства, в целях предотвращения загрязнения окружающей среды в рамках рационального природопользования на территории РФ, особую актуальность имеет решение прикладной задачи по утилизации или переработке гальваношламов [1,2] и очистке сточных вод [3,4] гальванического производства, которые содержат высокотоксичные вещества, такие как шестивалентный хром [5] и др.

Электрохимические процессы, протекающие в гальванических цехах, с активными кислотно-щелочными растворами, содержащие химические элементы тяжелых металлов относят к категории опасных производств. По данным Росстата ежегодно фиксируется рост удельного веса работников занятых на работах с вредными и/или опасными условиями труда [6]. Постоянное воздействие негативных факторов гальванического производства на организм человека приводят к возникновению у работников профессиональных заболеваний, в основном заболеваний органов дыхания и верхних дыхательных путей, системы кровообращения, опорно-двигательной системы

при стаже работы от 10 до 15 лет. Данная статистика связана с формированием промышленных аэрозолей в гальванических цехах, насыщенных нано- и микрочастицами тяжелых металлов, которые являются неотъемлемым атрибутом, сопутствующим протеканию электрохимических процессов. В целях уменьшения числа заболевших и предотвращения смертельных случаев требуется внедрение эффективных мер профилактики и средств индивидуальной защиты работников вредных производств и сотрудников смежных специальностей. Решение данной задачи возможно лишь после комплексного исследования характеристик частиц промышленного аэрозоля, сформированного в цехе гальванического производства. Современные технологии в промышленности позволяют добиться высокой степени очистки выбросов (до 99%) посредством внедрения вентиляторов с каплеотделителем из пропилена [7], но низкая доступность и высокая стоимость иностранного оборудования препятствуют своевременной модернизации гальванического производства.

Размерность является одной из наиболее важных характеристик при гигиенической оценке аэрозоля или пыли [8]. С уменьшением размерности увеличивается активность и проникающая способность техногенных частиц промышленных аэрозолей [9]. Результаты измерения концентрации взвешенных техногенных частиц нано- и микрофракции в воздухе рабочей зоны гальванических цехов показали недостаточную эффективность местной вытяжной вентиляции бортовых отсосов, которыми оборудованы технологические ванны для улавливания кислотно-щелочных испарений. Тем самым подтверждены риски для здоровья рабочих, вызванные свободным распространением мельчайшей фракции взвешенных техногенных частиц в воздухе рабочей зоны гальванического цеха и в пределах санитарно-защитной зоны предприятия.

В предыдущих работах авторов был определен химический состав, гранулометрические и морфологические характеристик твердых частиц

промышленных аэрозолей [10]; исследовано распределение наиболее опасной фракции частиц промышленных аэрозолей (размерностью менее 10 мкм) в пространстве рабочей зоны гальванического цеха с течением времени [11]; была выявлена наиболее опасная зона загрязнения с максимальной концентрацией взвешенных частиц [11].

Целью данной работы являлась оценка рисков загрязнения окружающей среды производными двух электрохимических процессов гальванического производства. Для исследования были отобраны образцы твердых частиц, образующихся при осуществлении процессов травления алюминия и травления цветных металлов. Токсичность полученных образцов была оценена с использованием стандартного тест-метода – ингибирования скорости роста морских микроводорослей *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum*.

Значение одноклеточных организмов, в частности микроводорослей, как биоиндикаторов загрязнения широко известно [12]. Эксперименты, направленные на изучение изменений их развития и функционирования при воздействии загрязняющих веществ позволяют понять влияние тех или иных токсикантов на клеточные структуры и их функции. Основным продуцентом органического вещества в водной среде является фитопланктон [13]. Поскольку он находится в основании трофической пирамиды, изменение его численности и биоаккумуляция им токсичных веществ способны оказать влияние на все последующие звенья пищевой цепи, прежде всего, на зоопланктон и рыб и, в конечном итоге, на человека.

#### Методика эксперимента

Отбор проб взвешенных частиц. Для определения токсикологического воздействия взвешенных частиц, образующихся при осуществлении электрохимических процессов, был произведен отбор проб в реальных производственных условиях. Пробы отбирались следующим образом: во время производственных работ в плоскости пола цеха расставлялись стерильные пластиковые контейнеры объемом 2,7 литра каждый (рис. 1), наполнен-



Рис. 1. Пластиковая тара для отбора проб  
Fig.1. Plastic container for sampling

ные дистиллированной водой. Перед проведением эксперимента емкости тщательно промывались: один раз проточной водопроводной водой и два раза дистиллированной водой. Далее емкости заполнялись дистиллированной водой, полученной на установке ДЭ-4-02-ЭМО (ЗАО «Электромедоборудование», Санкт-Петербург, Россия), в объеме 800 мл. Для каждой пробы фиксировались название стационарной ванны, дата и время отбора.

Время эксперимента равнялось продолжительности рабочей смены в цеху и составило 8 часов. Емкости были расставлены возле стационарных ванн и открывались в 8.00 с началом рабочего дня. По истечению рабочей смены, в 17.00, емкости плотно закрывались, маркировались и транспортировались в лабораторию для проведения дальнейших исследований. Для анализа токсикологических исследований были выделены два образца (табл. 1). Полученные образцы были проанализированы в Научно-образовательном центре Нанотехнологии Политехнического института ДВФУ с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) ДВФУ.

Токсикологическая оценка полученных проб. Для оценки токсичности полученных образцов техногенных частиц были использованы два вида морских микроводорослей: охрофитовая водоросль *Heterosigma akashiwo* [14] и красная водоросль *Porphyridium purpureum* [15], выделенные в заливе Петра Великого (Японское море, Владивосток). Культуры микроводорослей предоставлены ЦКП «Морской биобанк» Национального научного центра морской биологии имени А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук (ННЦМБ ДВО РАН). Культивирование микроводорослей и условия биоиспытаний поддерживались в соответствии с руководством OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development, Организация экономического сотрудничества и развития) по испытанию химических веществ № 201 [17] с небольшими изменениями, как описано ранее [18,19]. Виды микроводорослей были выбраны на основании

их распространенности среди микроводорослей Японского моря [21] и пригодности в качестве тест-объектов в экотоксикологии [19,20–23]. Ранее мы подтвердили чувствительность и актуальность использования данных видов микроводорослей в качестве тест-объектов при оценке токсичности твердой составляющей сварочного аэрозоля [19].

Поскольку степень негативного воздействия техногенных частиц гальванического производства на живые организмы часто связывают с размером частиц, мы выполнили исследования токсичности фракций, полученных в результате работы двух различных электрохимических процессов с размером частиц менее 450 нм. Для разделения макро- и микрочастиц раствор был предварительно профильтрован через шприцевые фильтры с размером пор 0,45 мкм.

Оценку воздействия суспензии нано- и микрочастиц электрохимических процессов на клетки микроводорослей проводили в 24-луночных планшетах. Каждую лунку заполняли 1 мл культуры клеток микроводорослей и 1 мл разбавленной рабочей суспензии для получения итоговых концентраций 10%, 25% и 50%. В контрольную группу клеток добавляли фильтрованную стерильную морскую воду без техногенных частиц. Для каждой использованной концентрации и контрольной группы использовали четыре биологических повторения.

Подсчет клеток микроводорослей и регистрацию морфологических и биохимических изменений в ходе эксперимента проводили на проточном цитометре CytoFLEX (Beckman Coulter, США) с программным пакетом CytExpert v.2.4. Изменения клеток микроводорослей после воздействия техногенных частиц оценивали с помощью специфических флуоресцентных красителей. Ингибирование скорости роста микроводорослей определяли путем подсчета живых клеток микроводорослей после 24 и 72 часов воздействия. Мертвые клетки исключались из подсчета путем окрашивания йодидом пропидия (PI) в соответствии со стандартным протоколом [24]. Мембранный

Таблица 1. Пробы, использованные в эксперименте [7]

Table 1. Samples used in the experiment

№	Точка отбора пробы	Состав электролита	Количество твердых частиц, $1 \times 10^3$ (шт., pieces)					
			PM <sub>0,3</sub> *	PM <sub>0,5</sub>	PM <sub>1</sub>	PM <sub>3</sub>	PM <sub>5</sub>	PM <sub>10</sub>
1	Цех травления алюминия	NaOH	519675	84421	7266	1135	490	61
2	Цех травления цветных металлов	HNO <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; HCl	295190	45127	4913	662	268	31

Примечание: \* PM<sub>0,3</sub>, PM<sub>0,5</sub>, PM<sub>1</sub>, PM<sub>3</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub> – частицы размером менее 0,3, 0,5, 1, 3, 5 и 10 мкм, соответственно



Таблица 2. Критерии оценки токсичности и условия их регистрации  
Table 2. Criteria for assessing toxicity and conditions for their registration

Оцениваемый критерий	Время регистрации, ч	Биомаркер	CytoFLEX канал излучения, нм
Ингибирование скорости роста	24, 72	PI	ECD, 610
Мембранный потенциал	24, 72	DiOC6	FITC, 525

потенциал клеток микроводорослей оценивали с помощью липофильного, положительно заряженного флуоресцентного красителя 3,3'-дигексилосакарбоцианина йодида (DiOC6) [24,25]. Каналы эмиссии были выбраны в соответствии с областями максимальной флуоресценции красителей, заявленными производителем (Molecular Probes, США). Синий лазер (488 нм) проточного цитометра CytoFLEX был выбран в качестве источника возбуждающего света. Критерии оценки токсичности, использованные в данной работе, и условия их регистрации приведены в таблице 2. Каждый образец измеряли при скорости потока 100 мкл/мин в течение 30 с.

Для определения оптимальной концентрации флуоресцентных красителей и оптимальной продолжительности окрашивания перед оценкой ингибирования скорости роста и изменений мембранного потенциала клеток микроводорослей для каждого вида микроводорослей была проведена серия предварительных измерений [18]. Время регистрации показателей было выбрано в соответствии со стандартными методами, используемыми для оценки токсичности веществ и материалов в водной среде на микроводорослях [26–30].

Ингибирование скорости роста и изменение размера клеток микроводорослей следует оценивать как критерий прямого цитотоксического действия. В то же время, изменение мембранного потенциала может указывать либо на начальную стадию токсического действия, либо на активацию адаптационной способности организмов [31, 32]. Снижение мембранного потенциала (деполяризация) может сопровождаться изменением эластичности мембраны, потерей липидных микромонов и изменением ионной проницаемости [33]. Целостность и нормальная работа мембран являются жизненно важными параметрами для живых организмов, поскольку они обеспечивают барьерно-защитную функцию.

Статистический анализ полученных результатов был выполнен с использованием программного пакета GraphPad Prism 8.0.2 (GraphPad Software, США). Для анализа использовался однофакторный тест ANOVA. Достоверными считали результаты с уровнем статистической значимости  $p \leq 0,05$ .

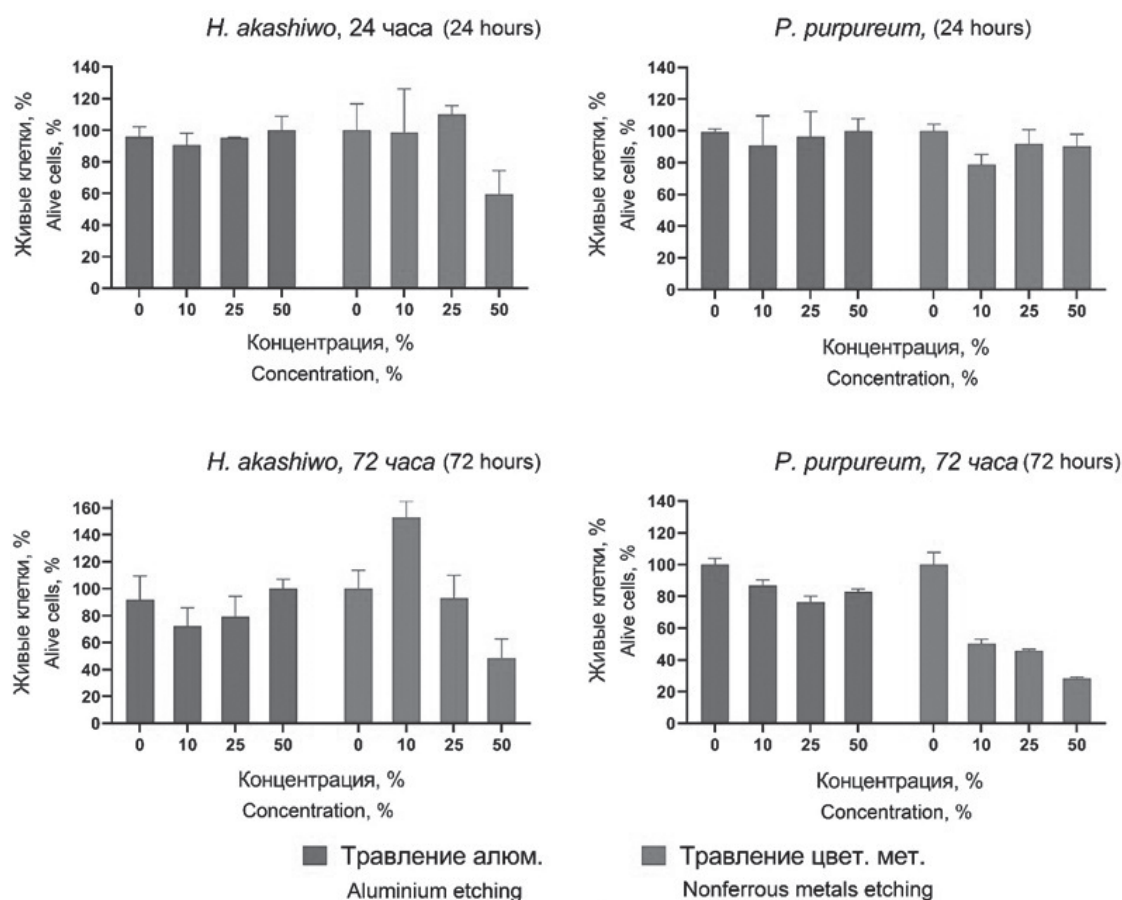
### Результаты и их обсуждение

В экотоксикологических экспериментах с микроводорослями наиболее часто оценивают динамику численности популяции, а также морфологические и биохимические изменения клеток [34,35,36]. Данные характеристики позволяют выявить закономерности воздействия токсических веществ на клетки микроводорослей.

Результаты оценки ингибирования скорости роста микроводорослей *H. akashiwo* и *P. purpureum* после воздействия образцов твердых частиц, полученных в цехах травления алюминия и травления цветных металлов, представлены на рис. 2.

Образец, полученный в цехе травления алюминия, не вызвал существенного замедления скорости роста обоих видов микроводорослей после 24 часов воздействия. Но привел к уменьшению численности клеток обоих видов микроводорослей на 15–20% после 72 часов воздействия в концентрациях 10 и 25%. Следует отметить, что дальнейшее увеличение концентрации данного образца до 50% в среде культивирования микроводорослей привело к незначительному снижению выявленного негативного эффекта.

Образец, полученный в цехе травления цветных металлов, в максимальной использованной концентрации (50% от среды культивирования) вызвал значительное замедление скорости роста и гибель клеток охрофитовой микроводоросли *H. akashiwo* (до 40 % клеток) уже после 24 часов воздействия. После 72 часов воздействия образец, полученный при протекании электрохимического процесса по травлению цветных металлов, проявил значительное увеличение негативного эффекта на оба вида микроводорослей, показав, таким образом, дозозависимую токсичность, увеличивающуюся с течением времени. Так, максимальная использованная концентрация данного образца привела к уменьшению численности живых клеток микроводоросли *H. akashiwo* на 51% и численности клеток микроводоросли *P. purpureum* на 72%. Следует также отметить, что в небольшой концентрации (10% от среды культивирования) данный образец оказал стимулирующее воздействие на скорость роста красной микроводоросли *Porphyridium purpureum*.



**Рис. 2.** Ингибирование скорости роста микроводорослей *H. akashiwo* ( $p = 0,002$ ) и *P. purpureum* ( $p < 0,001$ ) после 24 и 72 часов воздействия образцов, полученных в цехах травления алюминия и травления цветных металлов. ( $p = 0,002$ )

**Fig. 2.** Inhibition of the growth rate of microalgae *H. akashiwo* ( $p = 0.002$ ) and *P. purpureum* ( $p < 0.001$ ) after 24 and 72 hours of exposure to samples obtained in aluminum etching and non-ferrous metal etching shops. ( $p = 0.002$ )

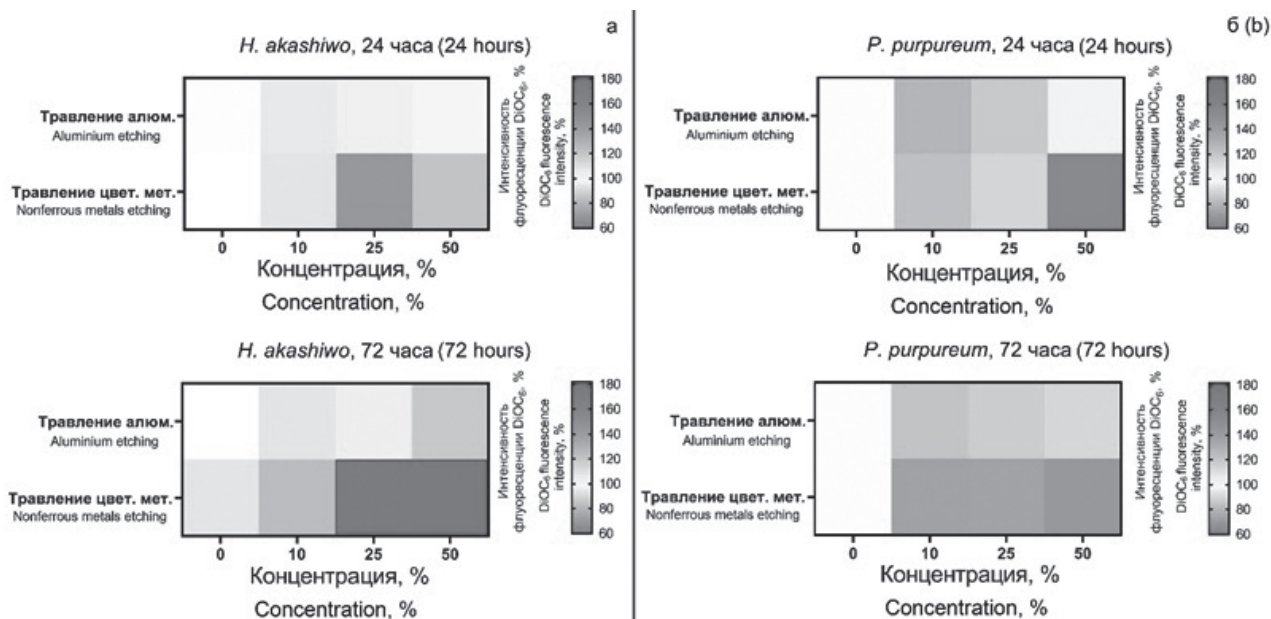
Таким образом, проведенные нами эксперименты на клетках морских микроводорослей *H. akashiwo* и *P. purpureum* показывают, что частицы, образующиеся при протекании электрохимического процесса по травлению цветных металлов, проявили наиболее выраженный токсический эффект в сравнении с частицами, образующимися при травлении алюминия.

Изменение мембранной поляризации клеток микроводорослей (рис. 3) согласуется с данными о влиянии данных образцов на скорость роста микроводорослей. Так, образец, полученный в цехе травления алюминия, оказал слабое влияние на поляризацию мембран обоих видов микроводорослей после 24 часов. При этом увеличение концентрации приводило к снижению негативного эффекта. После 72 часов воздействия образец, полученный при протекании процесса травления алюминия, в максимальной использованной концентрации увеличил поляризацию мембран мик-

роводоросли *H. akashiwo* на 19% и поляризацию мембран микроводоросли *P. purpureum* на 13%.

Образец, полученный при протекании электрохимического процесса по травлению цветных металлов, вызвал более сильную гиперполяризацию клеток обоих видов микроводорослей. Данный эффект значительно увеличился с течением времени и после 72 часов воздействия максимальной концентрации данного образца (50% от среды культивирования) поляризация мембран микроводоросли *H. akashiwo* увеличилась на 82%, а поляризация мембран микроводоросли *P. purpureum* увеличилась на 43%.

Гиперполяризация мембран микроводорослей впоследствии может привести к нарушению функции мембран, прекращению работы обменных процессов в клетке и последующей гибели клеток [37]. Более высокий уровень гиперполяризации мембран микроводорослей в результате воздействия частиц, полученных в цехе травления цветных металлов, может являться признаком прояв-



**Рис. 3.** Изменение мембранного потенциала микроводорослей после 24 и 72 часов воздействия образцов, полученных в цехах травления алюминия и травления цветных металлов.

a - *H. akashiwo* ( $p = 0,048$ ) б - *P. purpureum* ( $p = 0,05$ )

**Fig. 3.** Changes in the membrane potential of microalgae after 24 and 72 hours of exposure to samples obtained in the shops for etching aluminum and etching non-ferrous metals. a - *H. akashiwo* ( $p = 0.048$ ) b - *P. purpureum* ( $p = 0.05$ )

ления хронической токсичности. Таким образом, частицы данного образца способны привести к нарушению функций клеток живых организмов при долгосрочном воздействии в более низких концентрациях.

Дальнейшее проецирование полученных результатов на более сложные организмы, включая человека, требует продолжения исследований с применением широкого спектра различных тест-организмов и биомаркеров токсичности.

### Заключение

Гальванические процессы вне зависимости от технологического предназначения являются источником излучения взвешенных частиц особо опасной мельчайшей фракции PM<sub>2,5</sub> и PM<sub>10</sub>. Данные частицы способны распространяться далеко за пределы рабочей зоны технологической линии, цеха или санитарно-защитную зону предприятия в целом [38]. Высокая проникающая способность нано- и микрочастиц техногенных частиц, сформированных в результате электрохимических процессов, является причиной проникновения техногенных частиц в процессе вдыхания внутрь организма. Хроническое воздействие данных частиц оказывает негативное влияние на организм человека и способно инициировать возникновение

хронических заболеваний органов дыхания и нервной системы человека.

По результатам оценки воздействия техногенных частиц на микроводоросли *H. akashiwo* и *P. purpureum* установлена высокая степень экологической опасности твердых частиц гальванического происхождения, которая варьируется в зависимости от химического состава электролита и типа электрохимического процесса.

Результаты экспериментов по оценке воздействия частиц на живые тест-объекты демонстрируют высокую токсикологическую опасность при хроническом воздействии на организм частиц, сформированных при следующих электрохимических процессах: по травлению изделий из цветных металлов, что согласуется с данными других авторов [39].

Максимальная степень токсикологической опасности выявлена для образцов сформированных при электрохимическом процессе по травлению цветных металлов. Нано- и микрочастицы данного процесса вызывают практически 50-70% смертность клеток микроводорослей объектов при воздействии суспензии с 50% содержанием образцов техногенных частиц, отобранных в производственном цехе в течение одного рабочего дня.

## Литература

1. Суржко О.А., Епишин В.В., Оковитая К.О. Термообработка шламов гальванических производств и использование их в производстве строительных материалов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. № 7-4. С. 176-180.
2. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44-47.
3. Мороз В.В., Урецкий Е.А., Юхимук М.М. Математическая модель технологии очистки стоков окрасочного производства в рамках очистных сооружений гальванического производства // Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2015. № 2 (92). С. 65-68.
4. Селиванов О.Г., Ширкин Л.А., Ильина М.Е., Васильев А.Н. Разработка технологии переработки отходов гальванического производства на экспериментальной установке модульного типа // Фундаментальные исследования. 2015. № 7-3. С. 568-572.
5. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Кисель А.А., Юдаков А.А., Перфильев А.В., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю. Обезвреживание хромсодержащих отходов гальванического производства // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2015. № 4 (182). С. 104-112.
6. Трушкова Е.А., Горбаткова А.В., Вельченко А.А. Гигиеническая оценка условий труда гальваников // В сборнике: Актуальные направления инновационного развития животноводства и современные технологии производства продуктов питания материалы международной научно-практической конференции. 2016. С. 306-309.
7. Крылов Е., Кочетков С., Лейтес И. Современные отечественные гальванические линии для производства ПП высокого класса // Технологии в электронной промышленности. 2015. №5 (81). С. 24-27.
8. Раков Ю.В. О классификации и некоторых физико-химических свойствах производственной и сварочной пыли и аэрозолей // Master's Journal. 2014. № 1. С. 53-61.
9. Чомаева М.Н. Промышленная пыль как вредный производственный фактор // Национальная безопасность и стратегическое планирование. 2015. № 2-1 (10). С. 119-122.
10. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., Ivanov V.V. et al. Complex study of air pollution in electroplating workshop // Sci. Rep. 2020. 10. 11282. DOI: 10.1038/s41598-020-67771-3

## References

1. Surzhko O.A., Epishin V.V., Okovitaya K.O. Thermal treatment of sludge from galvanic industries and their use in the production of building materials. *Actual problems of the humanities and natural sciences*, 2015, no. 7-4, pp. 176-180
2. Suharnikova M.A., Pikalov E.S. Investigation of the possibility of producing ceramic bricks based on low-plasticity clay with the addition of galvanic sludge. *Successes of modern natural science*, 2015, no. 10, pp. 44-47.
3. Moroz V.V., Uretskiy E.A., Yukhimuk M.M. Mathematical model of wastewater treatment technology for painting production in the framework of treatment facilities for galvanic production. *Bulletin of the Brest State Technical University. Water management construction, heat power engineering and geoecology*, 2015, no. 2 (92), pp. 65-68.
4. Selivanov O.G., Shirkin L.A., Ilyina M.E., Vasiliev A.N. Development of a technology for processing waste from galvanic production on an experimental installation of a modular type. *Fundamental research*, 2015, no. 7-3, pp. 568-572.
5. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Kisel A.A., Yudakov A.A., Perfilyev A.V., Chirikov A.Yu., Buravlev I.Yu. Neutralization of chromium-containing waste from galvanic production. *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2015, no. 4 (182), pp. 104-112.
6. Trushkova E.A., Gorbatkova A.V., Velchenko A.A. Hygienic assessment of working conditions for electroplating workers. *In the collection: Actual directions of innovative development of animal husbandry and modern technologies for food production, materials of the international scientific and practical conference*, 2016, pp.306-309.
7. Krylov E., Kochetkov S., Leites I. Modern domestic galvanic lines for the production of high-class PP. *Technologies in the electronic industry*, 2015, no. 5 (81), pp. 24-27.
8. Rakov Yu.V. On the classification and some physical and chemical properties of industrial and welding dust and aerosols. *Master's Journal*, 2014, no. 1. pp. 53-61.
9. Chomaeva M.N. Industrial dust as a harmful production factor. *National security and strategic planning*, 2015, no. 2-1 (10), pp.119-122.
10. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., Ivanov V.V. et al. Complex study of air pollution in electroplating workshop. *Sci. Rep.*, 2020, 10, 11282. DOI: 10.1038/s41598-020-67771-3
11. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., Kholodov A.S., Golokhvast K.S. Modeling the process of the distribution of suspended particles of nano- and microparticles of industrial aerosols in

11. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., Kholodov A.S., Golokhvast K.S. Modeling the process of the distribution of suspended particles of nano- and microparticles of industrial aerosols in electroplating workshop // В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Science and Technology Conference "EarthScience". 2020. 042093.
12. Zheng G., Lu L., Yang Y., Wei J., Han B., Zhang Q., & Wang Y. Development of microfluidic dilution network-based system for lab-on-a-chip microalgal bioassays // *Analytical chemistry*. 2018. V. 90, № 22. pp. 13280-13289.
13. Falkowski P. G. The role of phytoplankton photosynthesis in global biogeochemical cycles // *Photosynthesis research*. 1994. V. 39, №3. P. 235-258.
14. Hara Y., Chihara M. Morphology, ultrastructure and taxonomy of the raphidophycean alga *Heterosigma-akashiwo* // *Bot. Mag. (Tokyo)* 1987. V. 100. P. 151-163.
15. Drew K.; Ross R. Some generic names in the *Bangiophycidae* // *Taxon*. 1965. P.93-99.
16. Lemmermann E. *Der grosse Waterneverstorfer Binnensee. Eine biologische Studie*. 1896.
17. OECD. Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test; OECD Publishing: The Château de la Muette, Paris, France, 2011; doi:10.1787 / 9789264069923-en.
18. Pikula K.S., Zakharenko A.M., Chaika V.V., Stratidakis A.K., Kokkinakis M., Waissi G., Rakitskii V.N., Sarigiannis D.A., Hayes A.W., Coleman M.D. et al. Toxicity bioassay of waste cooking oil-based biodiesel on marine microalgae. *Toxicol. Rep.*, 2019, 6, pp.111-117.
19. Kirichenko K., Zakharenko A., Pikula K. et. al. Dependence of welding fume particle toxicity on electrode type and current intensity assessed by microalgae growth inhibition test // *Environmental Research*. V. 179. 108818, DOI: 10.1016/j.envres.2019.108818
20. Orlova T.Y., Stonik I.V., Shevchenko O.G. Flora of planktonic microalgae of Amursky Bay, Sea of Japan. // *Russ. J. Mar. Biol.* 2009. V. 35. P.60-78.
21. Othman H.B., Leboulanger C., Le Floc'h E., Mabrouk H.H., Hlaili A.S. Toxicity of benz (a) anthracene and fluoranthene to marine phytoplankton in culture: Does cell size really matter // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 243. P.204-211.
22. Özhan K., Bargu S. Responses of sympatric *Karenia brevis*, *Prorocentrum minimum*, and *Heterosigma akashiwo* to the exposure of crude oil // *Ecotoxicology* 2014. V. 23. P.1387-1398.
23. Zhao Q., Chen A.N., Hu S.X., Liu Q., Chen M., Liu L., Shao C.L., Tang X.X., Wang C.Y. Microalgal microscale model for microalgal growth inhibition evaluation of marine natural products. *Sci. Rep.*, 2018, 8, pp.1-10.
24. Ostrander G.K. *Techniques in Aquatic Toxicology*. CRC Press: 6000 Broken Sound electroplating workshop. *In the collection: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Science and Technology Conference "EarthScience"*, 2020, pp.042093.

- evaluation of marine natural products // *Sci. Rep.* 2018. №8. P.1–10.
24. Ostrander G.K. *Techniques in Aquatic Toxicology* // Suite 300 Boca Raton. CRC Press: 6000 Broken Sound Parkway NW. FL, USA, 2005. Volume 2.
25. Grégori G., Denis M., Lefèvre D., Beker B.A. flow cytometric approach to assess phytoplankton respiration. In *Advanced Flow Cytometry: Applications in Biological Research* // Springer: Dordrecht, The Netherlands; 2003. pp. 99–106.
26. Sabnis R.W., Deligeorgiev T.G., Jachak M.N., Dalvi T.S. DiOC(6)(3): A useful dye for staining the endoplasmic reticulum // *Biotech. Histochem.* 1997. V. 72. P.253–258.
27. Gao J., Wang Y., Folta K.M., Krishna V., Bai W., Indeglia P., Georgieva A., Nakamura H., Koopman B., Moudgil B. Polyhydroxy fullerenes (fullerols or fullerenols): Beneficial effects on growth and lifespan in diverse biological models // *PLoS ONE* 2011. 6, e19976. DOI:10.1371/journal.pone.0019976.
28. Prado R., Rioboo C., Herrero C., Cid Á. Screening acute cytotoxicity biomarkers using a microalga as test organism // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2012. V. 86. P. 219–226.
29. Franklin N.M., Stauber J.L., Lim R.P. Development of flow cytometry-based algal bioassays for assessing toxicity of copper in natural waters // *Environ. Toxicol. Chem.* 2001. V. 20. P.160–170.
30. Perry S.W., Norman J.P., Barbieri J., Brown E.B., Gelbard H.A. Mitochondrial membrane potential probes and the proton gradient: A practical usage guide // *Biotechniques* 2011. V. 50. P.98–115.
31. Li J., Ou D.Y., Zheng L.L., Gan N.Q., Song L.R. Applicability of the fluorescein diacetate assay for metabolic activity measurement of *Microcystis aeruginosa* (Chroococcales, Cyanobacteria) // *Phycol. Res.* 2011. V. 59. P.200–207.
32. Melegari S.P., Perreault F., Costa R.H.R., Popovic R., Matias W.G. Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquat. Toxicol.* 2013. V. 142. P.431–440.
33. Kochian L.V. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1995. V. 46. P.237–260
34. Ahalya N., Ramachandra T. V., Kanamadi N. Biosorption of heavy metals // *Research Journal of Chemical & Environmental Sciences*, 2003. V. 7, № 4. P. 71–79.
35. Pikula K., Mintcheva N., Kulinich S.A., Zakharenko A., Markina Z., Chaika V., Orlova T., Mezhuev Y., Kokkinakis E., Tsatsakis A., Golokhvast K., Aquatic toxicity and mode of action of CdS and ZnS nanoparticles in four Parkway NW. Suite 300 Boca Raton, FL, USA, 2005; Volume 2.
25. Grégori G., Denis M., Lefèvre D., Beker B. A flow cytometric approach to assess phytoplankton respiration. In *Advanced Flow Cytometry: Applications in Biological Research*. Springer: Dordrecht. The Netherlands; 2003, pp. 99–106.
26. Sabnis R. W., Deligeorgiev T.G., Jachak M.N., Dalvi T.S. DiOC (6) (3): A useful dye for staining the endoplasmic reticulum. *Biotech. Histochem.*, 1997, 72, pp.253–258.
27. Gao J., Wang Y., Folta K.M., Krishna V., Bai W., Indeglia P., Georgieva A., Nakamura H., Koopman B., Moudgil B. Polyhydroxy fullerenes (fullerols or fullerenols): Beneficial effects on growth and lifespan in diverse biological models. *PLoS ONE*. 2011, 6, e19976.
28. Prado R., Rioboo C., Herrero C., Cid Á. Screening acute cytotoxicity biomarkers using a microalga as test organism. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2012, 86, pp. 219–226.
29. Franklin N.M., Stauber J.L., Lim R.P. Development of flow cytometry-based algal bioassays for assessing toxicity of copper in natural waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20, pp. 160–170.
30. Perry S.W., Norman J.P., Barbieri J., Brown E.B., Gelbard H.A. Mitochondrial membrane potential probes and the proton gradient: A practical usage guide. *Biotechniques*, 2011, 50, pp. 98–115.
31. Li J., Ou D.Y., Zheng L.L., Gan N.Q., Song L.R. Applicability of the fluorescein diacetate assay for metabolic activity measurement of *Microcystis aeruginosa* (Chroococcales, Cyanobacteria). *Phycol. Res.*, 2011, 59, pp. 200–207.
32. Melegari S. P., Perreault F., Costa R.H.R., Popovic R., Matias W.G. Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquat. Toxicol.*, 2013, 142, pp. 431–440.
33. Kochian L.V. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 1995, 46, pp. 237–260.
34. Ahalya N., Ramachandra T. V., Kanamadi N. Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemical & Environmental Sciences*, 2003, vol. 7, no. 4, pp. 71–79.
35. Pikula K., Mintcheva N., Kulinich SA, Zakharenko A., Markina Z., Chaika V., Orlova T., Mezhuev Y., Kokkinakis E., Tsatsakis A., Golokhvast K., Aquatic toxicity and mode of action of CdS and ZnS nanoparticles in four microalgae species. *Environmental Research*, 2020, vol. 186, 109513. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109513>

microalgae species // Environmental Research. 2020. V. 186. 109513. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109513>

36. Seong K.A., Jeong H.J., Kim S., Kim G.H., Kang J.H. Bacterivory by co-occurring red-tide algae, heterotrophic nanoflagellates, and ciliates // Mar. Ecol. Prog. Ser. 2006. V. 322. P.85-97.

37. Perry S. W., Norman J. P., Barbieri J., Brown E. B., & Gelbard, H. A. Mitochondrial membrane potential probes and the proton gradient: a practical usage guide // Biotechniques. 2011. V. 50, №2. P.98-115.

38. Golokhvast K.S., Shvedova A.A. Galvanic manufacturing in the cities of Russia: Potential source of ambient nanoparticles // PLoS ONE, 2014. 9(10), e110573. DOI:10.1371/journal.pone.0110573

39. Kudryavtsev V.N., Gradova N.B., Vinokurov E.G., Influence of chromium compounds of various valence on microorganism growth // Proceedings of the AESF Annual Technical Conference 1993. P.169-173.

36. Seong K. A., Jeong H. J., Kim S., Kim G. H., Kang J. H. Bacterivory by co-occurring red-tide algae, heterotrophic nanoflagellates, and ciliates. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 2006. vol. 322, pp. 85-97.

37. Perry S. W., Norman J. P., Barbieri J., Brown E. B., Gelbard H. A. Mitochondrial membrane potential probes and the proton gradient: a practical usage guide. *Biotechniques*, 2011, vol. 50, no. 2, pp. 98-115.

38. Golokhvast K.S., Shvedova A.A. Galvanic manufacturing in the cities of Russia: Potential source of ambient nanoparticles. *PLoS ONE*, 2014, 9 (10), e110573. DOI:10.1371/journal.pone.0110573.

39. Kudryavtsev V.N., Gradova N.B., Vinokurov E.G. Influence of chromium compounds of various valence on microorganism growth. *Proceedings of the AESF Annual Technical Conference*, 1993, pp. 169-173.

#### Сведения об авторах

**Пикула Константин Сергеевич**, кандидат биологических наук, ассистент Департамента нефтегазовых технологий, тел.: 89149632194, e-mail: k.pikula@mail.ru

**Вахнюк Игорь Анатольевич**, аспирант, инженер Департамента промышленной безопасности, тел.: 890496281088, e-mail: vakhnyuk,ia@mail.ru

**Кириченко Константин Юрьевич**, кандидат биологических наук, доцент Департамента природно-технических систем и техносферной безопасности, тел.: 89502857657, e-mail: kirichenko2012@gmail.com

**Орлова Татьяна Юрьевна**, кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе, тел.: 89147030557, e-mail: torlova06@mail.ru

**Маркина Жанна Васильевна**, кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории морской микробиоты, тел.: 89242339553, e-mail: zhannav@mail.ru

**Голохваст Кирилл Сергеевич**, доктор биологических наук, член-корр. РАО, профессор РАН, профессор Департамента природно-технических систем и техносферной безопасности, тел.: 89146907603, e-mail: droopy@mail.ru

#### Information about authors

**Pikula Konstantin Sergeevich**, Candidate of Biological Sciences, Assistant of the Department of Oil and Gas Technologies, e-mail: k.pikula@mail.ru

**Vakhnyuk Igor Anatolyevich**, postgraduate student, engineer of the Industrial Safety Department, e-mail: vakhnyuk.ia@mail.ru

**Kirichenko Konstantin Yurievich**, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Natural and Technical Systems and Technosphere Safety, e-mail: kirichenko2012@gmail.com

**Orlova Tatyana Yurievna**, Candidate of Biological Sciences, Deputy Director for Research, e-mail: torlova06@mail.ru

**Markina Zhanna Vasilievna**, Candidate of Biological Sciences, Researcher, Laboratory of Marine Microbiota, e-mail: zhannav@mail.ru

**Golokhvast Kirill Sergeevich**, Doctor of Biological Sciences, Corresponding Member RAO, Professor of the Russian Academy of Sciences, Professor of the Department of Natural and Technical Systems and Technosphere Safety, e-mail: droopy@mail.ru

#### Для цитирования

К.С. Пикула, И.А. Вахнюк, К.Ю. Кириченко, Т.Ю. Орлова, Ж.В. Маркина, К.С. Голохваст. Сравнительная оценка токсичности гальванического аэрозоля двух электрохимических процессов в биоиспытании на морских микроводорослях // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 4. С. 27-37.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_27

#### For citation

K.S. Pikula, I.A. Vakhnyuk, K.Yu. Kirichenko, T.Yu. Orlova, Zh. V. Markina, K.S. Golokhvast. Toxicity comparison of the galvanic aerosols obtained during two electrochemical processes in marine microalgae bioassay. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 4, pp. 27-37. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_27

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_38

УДК 544.6;546.56;546.742

## **Исследование процессов электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля в присутствии органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов**

© 2020 Аунг Пьяе, Т. А. Хейн, А. В. Колесников

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9. Тел. +7(916)1076624, e-mail: artkoles@list.ru

Контроль качества покрытий, существенно влияющих на конечные потребительские свойства продукции для современных машиностроительных предприятий, является приоритетной задачей, для решения которой применяются различные современные приборы, методики и химические реактивы. Так, например, в капиллярной дефектоскопии широко используют очищающие жидкости, растворители, лаки и индикаторные вещества. Изучено влияние концентрации очищающей жидкости ОЖ-1 (рис. 1), пенетранта ЛЖ-6А (рис. 2), лака ФЛ-5111 (рис. 3) и растворителя Р-5 (рис. 4), применяемых в обработке поверхности цветных металлов и сплавов, на процессы извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля (табл. 1, 2). Показано, что при попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1, степень извлечения снижается по линейной зависимости и при максимальной концентрации 10 мг/л составляет 40 – 43 % (рис. 1). Введение пенетранта ЛЖ-6А снижает эффективность извлечения с 90-98% до 80-85% вне зависимости от его концентрации (рис. 2). Добавление в модельную систему лака ФЛ-5111 с концентрацией 1 мг/л приводит к снижению степени извлечения до 25 – 40% (рис. 3). Увеличение концентрации лака способствует росту степени извлечения до 25 – 40% и стабилизации процесса электрофлотации. Наличие в сточной воде растворителя Р-5, приводит к резкому падению степени извлечения до 10 % (рис. 4). С дальнейшим увеличением его концентрации наблюдается рост степени извлечения до 93 – 94%. При электрофлотационном извлечении смеси труднорастворимых соединений меди и никеля без добавления органических композиций степень извлечения достигает 97-99%. Это обусловлено тем, что в состав многих органических композиций входят гидрофобные соединения, которые адсорбируются на поверхности, что негативно сказывается на эффективности процесса электрофлотации. Наличие неионогенных ПАВ в органической композиции существенно тормозят процесс электрофлотации.

Ключевые слова: электрофлотация, очистка сточных вод, медь, никель, органические композиции, очищающая жидкость, пенетрант, растворитель, лак.

## **Investigation of electroflotation extraction processes of a mixture of insoluble copper and nickel compounds in the presence of organic composition used in the treatment of metal surfaces**

© 2020 Aung Pyae, T. A. Hein, A. V. Kolesnikov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskya Sq., 9; Phone: +7(916)1076624, e-mail: artkoles@list.ru



For modern machine-building enterprises, quality control of coatings that significantly affect the final consumer properties of products is a priority task for which various modern devices, techniques and chemical reagents are used. For example, cleaning fluids, solvents, lacquers, and indicator substances are widely used in capillary flaw detection. The effect of the concentration of cleaning liquid OZH-1, penetrant LZH-6A, LAK-5111 and P-5 solvent, used in the treatment of the non-ferrous metals and alloys surfaces, on the extraction of a mixture of insoluble copper and nickel compounds was studied. It is shown that when the clean liquid OZH-1 enters the sewage, the degree of extraction is reduced by linear dependence and at a maximum concentration of 10 mg/l is 40 – 43%. The introduction of penetrant LZH-6A reduces the efficiency of extraction from 90 – 98% to 80 – 85% regardless of its concentration. Adding LAK-5111 varnish to the model system reduces the extraction rate to 25 – 40%. Increased lacquer concentration contributes to the increase in the degree of extraction to 25 – 40% and stabilizes the process of electroflotation. The presence of P-5 solvent in sewage water leads to a sharp drop in the extraction rate down to 10%. With a further increase in its concentration, the extraction rate increased to 93 – 94%. With electroflotation extraction of a mixture of sparingly soluble copper and nickel compounds without adding organic compositions, the recovery rate reaches 97-99%. This is due to the fact that many organic compositions contain hydrophobic compounds which are adsorbed on the surface, and affect negatively on the efficiency of the electroflotation process. The presence of nonionic surfactants in organic compositions significantly inhibits the process of electroflotation.

Keywords: electroflotation, wastewater treatment, copper, nickel, organic compositions, purifying liquid, penetrant, solvent, varnish

### **Введение**

Рациональное и эффективное использование водных ресурсов представляет собой комплексную задачу, решением которой занимаются инженерно-технические и научные работники различных специальностей и отраслей. Актуальность её решения направлена на устойчивое развитие экономики и повышение качества жизни [1].

В процессах обработки металлических изделий и создания композиционных материалов образуются техногенные отходы, находящиеся в жидком, твёрдом, пастообразном или газообразном состоянии, имеющие сложный физико-химический состав, которые представляют различную степень опасности для окружающей среды и человека [2,3].

Источниками жидких техногенных отходов являются сточные воды и отработанные технологические растворы. В технологических процессах сточная вода загрязняется различными органическими и неорганическими веществами [4-6]: растворители, красители, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и моющие составы, масла, смазки, композиции. Наиболее часто встречающимися минеральными веществами являются кислоты, щёлочи, соли (сульфаты, хлориды, нитриты и нитраты, фосфаты, карбонаты), ионы тяжёлых и цветных металлов (Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Bi, Cr, Ni, Cd), комплексообразователи на основе аммиака, винной, уксусной и других органических кислот. В последнее время существенно увеличивается количество технологических стадий, где применяются данные комплексообразователи, как ин-

дивидуально, так и в составе смесей или композиций [5, 7-13].

Выше перечисленные загрязнители, являясь токсичными и ядовитыми, при превышении допустимых норм представляют опасность как для окружающей среды, так и для здоровья человека [4].

В последние годы всё большее применение в очистке сточных вод сложного состава, образующихся на промышленных предприятиях как в России [14-21], так и за рубежом [22-29], находит электрофлотация.

Цель данной работы – исследование влияния органических компонентов, применяемых в обработке поверхности цветных металлов, на процессы электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля.

### **Методическая часть**

Очистка модельных сточных вод в данной работе осуществлялась методом электрофлотации с использованием лабораторной установки с нерастворимыми анодами ОРТА и катодами из нержавеющей стали по известной методике [14-19]. Установка состоит из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроточного электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см<sup>2</sup> и высотой аппарата 80 см.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали с помощью степени извлечения (осаждения)  $\alpha$  (%), которая рассчитывается по формуле:

Таблица 1. Используемые органические компоненты  
Table 1. Used organic components

Наименование органических компонентов Name of the organic components	Состав (основа) Composition (base)	Назначение Appointment
Очищающая жидкость ОЖ-1 [Cleaning liquid OZH-1]	Этиловый спирт, неионогенный ПАВ ОП-7. [Ethyl alcohol, non-ionic surfactant OP-7.]	Средство для очистки поверхности при люминесцентной дефектоскопии. [Surface cleaning agent for luminescent flaw detection.]
Пенетрант ЛЖ-6А [Penetrant LZH-6A]	Дитолилметан в бутиловом спирте. [Ditolylmethane in butyl alcohol.]	Люминесцирующая жидкость желто-зеленого цвета, применяемая в капиллярной дефектоскопии для определения качества покрытия. [Yellow-green luminescent liquid used in capillary flaw detection to determine the quality of the coating.]
Лак ФЛ-5111 [Lacquer FL-5111]	Резольная фенолформальдегидная смола в этиловом спирте. [Resolny phenol-formaldehyde resin – from in ethyl alcohol.]	Применяется для изоляции отдельных участков поверхности металлов. [It is used for isolation of individual sections of the metal surface.]
Растворитель Р-5 [Solvent R-5]	Бутилацетат (30%), ацетон (30%), толуол (40%). [Butyl acetate (30%), acetone (30%), toluene (40%).]	Применяется для снятия краски с поверхности металлических изделий. [It is used for removing paint from the surface of metal products]

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{исх}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – исходная и конечная концентрация дисперсной фазы в водной среде, мг/л. Концентрацию ионов металлов определяли с помощью атомно-адсорбционного метода в ЦКП им. Д.И. Менделеева.

В ряде случаев после электрофлотационной очистки была проведена дополнительная фильтрация раствора с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента» с диаметром пор 1 мкм (ТУ 2642-001-13927158-2003).

Для приготовления модельных растворов использовались следующие реактивы:  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (квалификация хч).

Органические компоненты, изученные в работе и предоставленные промышленным предприятием г. Москвы (табл. 1).

### Результаты и их обсуждение

При отсутствии органических компонентов в модельных сточных водах степень извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля достигает 95 – 97% (рис. 1).

При попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1 с концентрацией от 1 до 10 мг/л степень извлечения смеси гидроксидов металлов снижается по линейной зависимости и при максимальной концентрации 10 мг/л достигает 40 – 43 %.

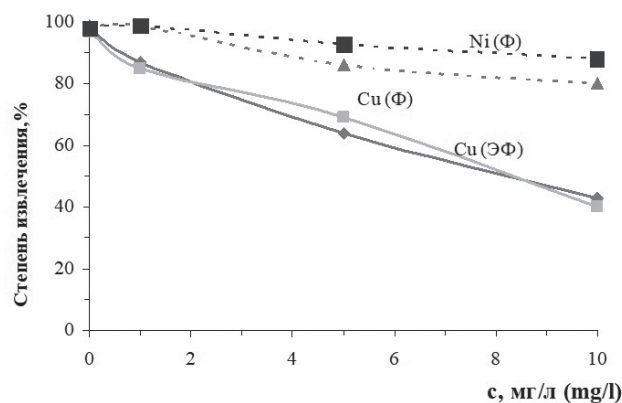


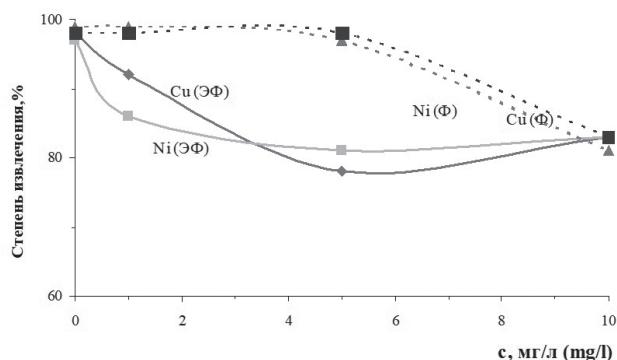
Рис. 1. Влияние концентрации очищающей жидкости ОЖ-1 на степень электрофлотационного и фильтрационного извлечения смеси гидроксидов меди и никеля

Условия эксперимента:  
 $c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ минут}$ ;  $\text{pH} = 10$ .

Fig. 1. Effect of OZH-1 cleaning liquid concentration on the degree of electroflotation and filtration extraction of a mixture of copper and nickel hydroxides

Experiment conditions:  
 $c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g/L}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ A/L}$ ;  $\tau = 20 \text{ minutes}$ ;  $\text{pH} = 10$ .

ЭФ – Электрофлотация (Electroflotation).  
Ф – Последующая фильтрация (Subsequent filtration)



**Рис. 2.** Влияние концентрации пенетранта ЛЖ-6А на степень электрофлотационного и фильтрационного извлечения смеси гидроксидов меди и никеля

Условия эксперимента:

$c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ минут}$ ;  $\text{pH} = 10$ .

**Fig. 2.** The effect of the concentration of LZH-6A penetrant on the degree of electroflotation and filtration extraction of a mixture of copper and nickel hydroxides

Experiment conditions:

$c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g/l}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ A/L}$ ;  $\tau = 20 \text{ minutes}$ ;  $\text{pH} = 10$

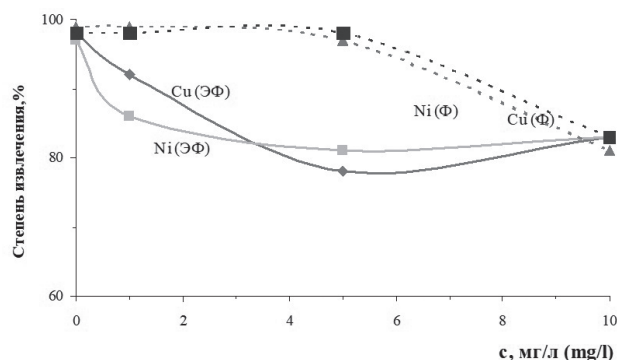
Пенетрант ЛЖ-6А снижает эффективность электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов никеля и меди до 80 – 85% вне зависимости от его концентрации (рис. 2).

Введение в модельную систему лака ФЛ-5111 с концентрацией 1 мг/л приводит к снижению степени электрофлотационного извлечения до 25 – 40% смеси гидроксидов никеля и меди. Стоит отметить, что влияние добавления лака на извлечение гидроксида меди существеннее, чем на гидроксид никеля. Увеличение концентрации лака способствует улучшению процесса очистки и стабилизации процесса (рис. 3).

Добавление в модельный раствор растворителя Р-5 с концентрацией 1 мг/л приводит к резкому подавлению процесса электрофлотации. Степень извлечения смеси гидроксидов никеля и меди – 10%. С дальнейшим увеличением его концентрации наблюдается рост степени извлечения смеси гидроксидов меди и никеля до 70% при концентрации 5 мг/л и до 93 – 94% при 10 мг/л (рис. 4).

С целью определения влияния органических компонентов на формирование дисперсной фазы смеси гидроксидов никеля и меди были проведены эксперименты по изучению процессов фильтрации. Из представленных в таблице 2 экспериментальных результатов видно, что на формирование дисперсной фазы незначительное влияние оказывают Пенетрант и ОЖ-1, что, по всей видимости, связано с нахождением в их составе органических спиртов.

Различное влияние изученных органических композиций объясняется в первую очередь их хи-



**Рис. 3.** Влияние концентрации лака ФЛ-5111 на степень электрофлотационного и фильтрационного извлечения смеси гидроксидов меди и никеля

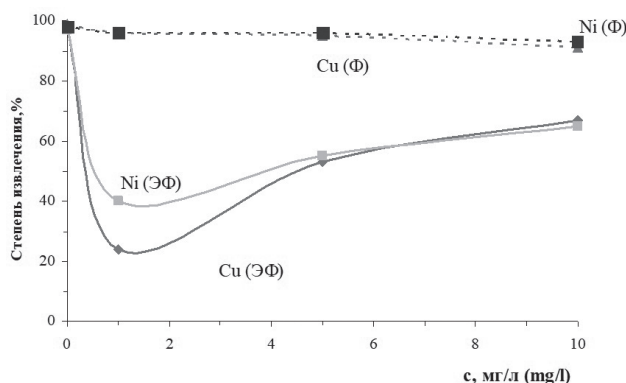
Условия эксперимента:

$c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ минут}$ ;  $\text{pH} = 10$ .

**Fig. 3.** The effect of the concentration of FL-5111 varnish on the degree of electroflotation and filtration extraction of a mixture of copper and nickel hydroxides

Experiment conditions:

$c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g/l}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ A/L}$ ;  $\tau = 20 \text{ minutes}$ ;  $\text{pH} = 10$



**Рис. 4.** Влияние концентрации растворителя Р-5 на степень электрофлотационного и фильтрационного извлечения смеси гидроксидов меди и никеля

Условия эксперимента:

$c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ минут}$ ;  $\text{pH} = 10$

**Fig. 4.** The effect of solvent P-5 concentration on the degree of electroflotation and filtration extraction of a mixture of copper and nickel hydroxides

Experiment conditions:

$c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g/l}$ ;  
 $i_v = 0.4 \text{ A/L}$ ;  $\tau = 20 \text{ minutes}$ ;  $\text{pH} = 10$

мическим составом и гидрофильно-гидрофобными свойствами отдельных компонентов. В состав очищающей жидкости ОЖ-1 входят этиловый спирт и ПАВ неионогенной природы ОП-7. Известно, что неионогенные ПАВ подавляют процесс электрофлотации [18]. Этиловый спирт при адсорбции на гидроксидах меди и никеля придаёт поверхности гидрофильные свойства, что также негативно сказывается на флотационной активности. Поэтому вполне ожидаемым является тот факт, что с уве-

Таблица 2. Влияние последующей фильтрации на эффективность извлечения смеси гидроксидов меди и никеля в присутствии органических композиций

Table 2. The effect of subsequent filtration on the efficiency of extracting a mixture of copper and nickel hydroxides in the presence of organic compositions

Условия эксперимента:  $c(\text{Cu}^{2+}) = 50$  мг/л,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50$  мг/л,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л;  
 $i_v = 0.4$  А/л;  $\tau = 20$  + Фильтрация; pH = 10.Experiment conditions:  $c(\text{Cu}^{2+}) = 50$  mg/L,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 50$  mg/L,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  g/l;  
 $i_v = 0.4$  A/L;  $\tau = 20$  + Filtration; pH = 10

Время, мин Time, min	$\alpha$ , %							
	C(0 мг/л)		C(1 мг/л)		C(5 мг/л)		C(10 мг/л)	
	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
ОЖ-1 [OZH-1]	91	98	99	99	86	93	80	88
Пенетрант ЛЖ-6А [Penetrant LZH-6A]	91	98	99	98	97	98	81	83
Лак ФЛ-5111 [Lacquer FL-5111]	91	98	96	96	95	96	91	93
Растворитель Р-5 [Solvent R-5]	91	98	96	95	99	98	99	99

личением концентрации очищающей жидкости ОЖ-1 степень извлечения уменьшается.

Основой пенетранта ЛЖ-6А является гидрофобный компонент дитолилметан в гидрофильном бутиловом спирте, который, по всей видимости, плохо адсорбируется на поверхности гидроксидов меди и никеля практически не оказывает влияния на процесс электрофлотации.

Входящие в состав растворителя Р-5 бутилацетат и ацетон являются гидрофильными компонентами, толуол – гидрофобным. При концентрации 1 мг/л происходит подавление процесса извлечения смеси гидроксидов меди и никеля, в то же время с ростом концентрации процесс электрофлотации интенсифицируется и при концентрации растворителя 10 мг/л достигает высокой степени извлечения. То же характерно и для процесса последующей фильтрации.

В присутствии лака ФЛ-5111 подавление процесса электрофлотации смеси гидроксидов меди и никеля при концентрации 1 мг/л объясняется входящим в его состав этиловым спиртом, негативное влияние которого на процесс электрофлотации описано выше. При увеличении концентрации лака гидрофобная фенолоформальдегидная смола входящая в его состав начинает «работать» в качестве связующего компонента, что благоприятно влияет на процесс электрофлотации.

### Заключение

Исследовано влияние органических композиций, применяемых в контроле качества полу-

чаемых покрытий концентрацией 1 – 10 мг/л на процесс электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля.

Показано, что при попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1, в состав которой входит этиловый спирт и неионогенный ПАВ, степень извлечения снижается по линейной зависимости и при максимальной концентрации 10 мг/л составляет 40 – 43 %.

Введение пенетранта ЛЖ-6А, содержащего дитолилметан, в бутиловом спирте снижает эффективность извлечения с 90 – 98% до 80 – 85% вне зависимости от его концентрации.

Добавление в модельную систему лака ФЛ-5111, основой которого служит резольная фенолоформальдегидная смола в этиловом спирте концентрацией 1 мг/л, приводит к снижению степени извлечения до 25 – 40%. Увеличение концентрации лака способствует росту степени извлечения до 25 – 40% и стабилизации процесса электрофлотации.

Растворитель Р-5, представляющий собой смесь бутилацетата ацетона и толуола с концентрацией 1 мг/л, приводит к резкому падению степени извлечения до 10 %. С дальнейшим увеличением его концентрации наблюдается рост степени извлечения до 70% при концентрации 5 мг/л и до 93-94% при 10 мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-004).

## Литература

1. Шуленина З.М., Багров В.В., Десятов А.В., Зубков А.А., Камруков А.С., Колесников В.А., Константинов В.Е., Ксенофонов Б.С., Новиков Д.О. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 401 с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
3. Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. – М.: ДеЛи плюс, 2016. – 289 с.
4. Зайцев В.А. Промышленная экология: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 382 с.
5. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов (ЧАСТЬ I) // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 4, № 51. С. 361-375.
6. Колесников В.А., Налетов А.Ю. Принципы создания экотехнологий. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2008. – 452 с.
7. Винокуров Е.Г., Скопинцев В.Д., Невмятулина Х.А., Моргунов А.В. Ресурсосберегающая технология химического никелирования // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 10. С. 18-23.
8. Романова О.А., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Антипов Е.М., Королёв Ю.М. Состав и структура никель-полимерных покрытий, получаемых методом электроосаждения на катоде // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 9. С. 26-31.
9. Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Васильев В.В., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д. Влияние характеристик комплексных соединений никеля на скорость химического осаждения и состав сплава никель-фосфор // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53, № 4. С. 446-451.
10. Vinokurov E.G., Zuev K.V., Zhigunov F.N., Perevalov V.P. Wear resistance of nickel-phosphorus-modified copper phthalocyanate composition coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54, № 1. P. 92-94.
11. Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бабусенко Е.С., Скопинцев В.Д. Биодegradация растворов для химического никелирования // Известия высших учебных заведений. 2018. Т. 6, № 9-10. С. 89-97.
12. Винокуров Е.Г., Зуев К.В., Жигунов Ф.Н., Перевалов В.П. Износостойкость композиционных покрытий никель-фосфор-модифицированный фталоцианинат меди // Физикохимия поверх-

## References

1. Shulenina S.M., Bagrov V.V., Tenov A.V., Zubkov A.A., Kamrukov A.S., Kolesnikov V.A., Konstantinov V.E., Xenophontov B.S., Novikov D.O. Voda tekhnogennaya: problemy, tekhnologii, resursnaya tsennost [Technogenic water: problems, technologies, resource value]. Moscow: BMSTU, 2015, pp. 401.
2. Vinogradov S.S. [Environmentally safe electroplating production.] Moscow: Globus. 2002, pp. 352.
3. Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V. Oborudovaniye, tekhnologii i proyektirovaniye sistem ochildki stochnykh vod [Equipment, processes and design of wastewater treatment systems.] Moscow: DeLi Plus. 2016, pp. 289.
4. Zaitcev V.A. Promyshlennaya ekologiya: uchebnoye posobiye [Industrial ecology: a textbook.] Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy [Laboratory knowledge]. 2012, pp. 382.
5. Kolesnikov V.A., Ilyin V.I., Brodsky V.A., Kolesnikov A.V. Electroflotation in water treatment processes and extraction of valuable components from liquid man-made wastewater (PART-I). *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, 2017, vol. 4, no. 51, pp. 361-375.
6. Kolesnikov V.A., Naletov A.Y. Printsipy sozdaniya ekotekhnologiy [Principles of the creation of eco-technology.] Moscow: ITs RChTU D.I. Mendeleeva. 2008, pp. 452.
7. Vinokurov E.G., Skopintsev V.D., Nevmyatullin H.A., Morgunov A.V. Resursosberegayushchaya tekhnologiya khimicheskogo nikelirovaniya [Resource-saving chemical nickel-saving technology.] *Khimicheskaya promyshlennost segodnya [Chemical Industry today]*, 2016, no. 10, pp. 18-23.
8. Romanova O.A., Silaeva A.A., Kvasnikov M.Y., Utkina I.F., Antipov E.M., King J.M. Sostav i struktura nikel'-polimernykh pokrytiy, poluchayemykh metodom elektroosazhdeniya na katode [The structure and structure of the nickel-polymer coatings obtained by the method of electro-casualty on the catode.] *Khimicheskaya promyshlennost segodnya [Chemical Industry Today]*, 2015, no. 9, pp. 26-31.
9. Vinokurov E.G., Mukhametova G.M., Vasilyev V.V., Burukhina T.F., Skopintsev V.D. Effect of the characteristics of complex nickel compounds on the rate of chemical deposition and composition of the nickel alloy-phosphorus. *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, 2019, vol. 53, no. 4, pp. 446-451.
10. Vinokurov E.G., Zuev K.V., Zhigunov F.N., Perevalov V.P. Wear resistance of nickel-phosphorus-modified copper phthalocyanate composition coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 92-94.
11. Mukhametova G.M., Vinokurov E.G., Babusenko E.S., Skopintsev V.D. Biodegradation of solutions for chemical nickel. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy Khimiya khimicheskaya tekhnologiya*

- ности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 1. С. 100-103.
13. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Telezhkina A.V., Filatova E.A. Electrodeposition of corrosion-resistant Cr-P and Cr-P-W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019. V. 23, № 8. P. 2367-2376.
14. Аунг П., Хейн Т.А., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Decorrda на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27, № 2. С. 31-39.
15. Аунг П., Щербакова Г.А., Щербакова Л.А., Хейн Т.А., Колесников А.В. Исследование эффективности электрофлотационного процесса совместного извлечения ионов Cu, Ni и Zn в составе многокомпонентных систем // *Вода: химия и экология*. 2019. № 3-6. С. 54-60.
16. Колесников А.В., Милютин А.Д., Воробьева О.И., Колесников В.А. Исследование электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ, ионов железа (II, III) и углеродных наноматериалов из водных растворов // *Химическая промышленность сегодня*. 2016. № 5. С. 33-44.
17. Колесников А.В., Кисиленко П.Н., Графов Д.Ю., Ильин В.И. Анализ эффективности работы электрохимической, мембранной и сорбционной технологий очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и органических примесей // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2013. Т. 22, № 3. С. 45-53.
18. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015. Т. 23, № 1. С. 51-59.
19. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015. Т. 23, № 4. С. 43-50.
20. Ксенофонов Б.С., Бондаренко А.В., Капитонова С.Н. Электрофлотационная очистка сточных вод микробиологических производств // *Сантехника*. 2012. № 1. С. 52-56.
21. Ксенофонов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В. Электрофлотационная очистка сточных вод биотехнологических производств // *Водоочистка*. 2013. № 8. С. 19-24.
22. Ksentini I., Ben Mansour L. Modeling the hydrodynamic of an electroflotation column [*Russian journal of chemistry and chemical technology*], 2018, vol. 6, no. 9-10, pp. 89-97.
12. Vinokurov E.G., Zuyev K.V., Zhigunov F.N., Perevalov V.P. Wear resistance of compositional coatingsnickel-phosphorus-modified phthalocyaninat copper. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 100-103.
13. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Telezhkina A.V., Filatova E.A. Electrodeposition of corrosion-resistant Cr-P and Cr-P-W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, vol. 23, no. 8, pp. 2367-2376.
14. Aung Pyae, Hein Thu Aung, Kolesnikov A.V. Effect of Decorrda phosphate composition on electroflotation extraction of insoluble compounds Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al from washing and wastewater. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti [Electroplating and Surface treatment]*, 2019, vol. 27, no. 2, pp. 31-39.
15. Aung Pyae, Shcherbakova G.A., Shcherbakova L.A., Aung Hein Thu, Kolesnikov A.V. Electroflotation Process of Joint Extraction of Cu, Ni and Zn ions as part of multicomponent systems. *Voda: khimiya i ekologiya. [Water: chemistry and ecology]*, 2019, no. 3-6, pp. 54-60.
16. Kolesnikov A.V., Milutin A.D., Vorobyev O.I., Kolesnikov V.A. Study of the electroflotation process of extraction of surface-active substances, iron ions (II, III) and carbon nanomaterials from water solutions. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya [Chemical Industry today]*, 2016, vol. 5, pp. 33-44.
17. Kolesnikov A.V., Kisilenko P.N., Grafov D.Y., Ilyin V.I. Analysis of the efficiency of electrochemical, membrane and sorbation technologies of wastewater treatment from heavy metal ions and organic impurities. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti [Electroplating and Surface treatment]*, 2013, vol. 22, no. 3, pp. 45-53.
18. Kolesnikov V.A., Kryuchkova L.A., Ilyin V.I., Kolesnikov A.V. Electroflotation extraction of metal ions, which are part of multi-component systems, from the wastewater of galvanic production. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti [Electroplating and Surface treatment]*, 2015, vol. 23, no. 1, pp. 51-59.
19. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A. Electroflotation extraction of heavy non-ferrous metal ions as part of multi-component mixtures from sewage from galvanic productions. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti [Electroplating and Surface treatment]*, 2015, vol. 23, no. 4, pp. 43-50.
20. Xenophontov B.S., Bondarenko A.V., Kapitonova S.N. Electroflotation wastewater treatment of microbiological productions. *Santekhnika [Plumbing]*. 2012, vol. 1, pp. 52-56.
21. Xenophontov B.S., Kapitonova S.N., Bondarenko A.V. Electroflotation wastewater treatment of

- for the treatment of industrial wastewaters // *Desalination and Water Treatment*. 2014. V. 56, № 7. P. 1722-1727. doi: 10.1080/19443994.2014.950989.
23. Bouyakoub A.Z., Kacha S., Ouhib R., Bellebia S., Lartiges B. Combined treatment of a textile effluent containing reactive dyes by coagulation-flocculation and electroflotation // *Journal of Water Science*. 2010. V. 23, № 1. P. 89-103. doi: 10.7202/038927
24. Shemi A., Hsieh J., Lee D. Clarification of flexographic wastewater by electrocoagulation and electroflotation // *Appita Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*. 2014. V. 67, № 3. P. 212-218.
25. Wang Chih-Ta, Chou Wei-Lung, Kuo Yi-Ming. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 164, № 1. P. 81-86. doi: 10.1016/j.hazmat.2008.07.122
26. Mansour L.B., Kesentini I. Treatment of effluents from cardboard industry by coagulation-electroflotation // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 153, № 3. P. 1067-1070. doi: 10.1155/2017/5184590
27. Zodi S., Merzouk B., Potier O., Lapicque F., Leclerc J.P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor // *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 108, P. 215-222. doi: 10.1155/2017/5184590
28. Da Mota I.D.O., de Castro J.A., de Góes Casqueira R., de Oliveira Junior A.G. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals // *Journal of Materials Research and Technology*. 2015. V. 4, № 2. P. 109-113.
29. Bande R.M., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 137, № 3. P. 503-509.
- biotechnology productions. *Vodoochystka [Water purification]*. 2013, vol. 8, pp. 19-24.
22. Ksentini I., Ben Mansour L. Modeling the hydrodynamic of an electroflotation column for the treatment of industrial wastewaters. *Desalination and Water Treatment*, 2014, vol. 56, no. 7, pp. 1722-1727. doi:10.1080/19443994.2014.950989
23. Bouyakoub A.Z., Kacha S., Ouhib R., Bellebia S., Lartiges B. Combined treatment of a textile effluent containing reactive dyes by coagulation-flocculation and electroflotation. *Journal of water science*, 2010, vol. 23, no. 1, pp. 89-103. doi:10.7202/038927
24. Shemi A., Hsieh J., Lee D. Clarification of flexographic wastewater by electrocoagulation and electroflotation. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 2014, vol. 67, no. 3, pp. 212-218.
25. Wang C.T., Chou W.L., Kuo Y.M. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 164, no. 1, pp. 81-86. doi: 10.1016/j.hazmat.2008.07.122
26. Mansour L.B., Kesentini I. Treatment of effluents from cardboard industry by coagulation-electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, no. 3, pp. 1067-1070. doi: 10.1016/j.hazmat.2007.09.061
27. Zodi S., Merzouk B., Potier O., Lapicque F., Leclerc J.P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Separation and Purification Technology*, 2013, vol. 108, pp. 215-222. doi: 10.1155/2017/5184590
28. Da Mota I.D.O., de Castro J.A., de Góes Casqueira R., de Oliveira Junior A.G. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *Journal of Materials Research and Technology*, 2015, vol. 4, no. 2, pp. 109-113.
29. Bande R.M., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 137, no. 3, pp. 503-509.

#### Сведения об авторах

**Аунг Пьяе** – аспирант, e-mail: aungpyae05@gmail.com (автор, ответственный за переписку)  
**Хейн Тху Аунг** – к.т.н., e-mail: spiritlay@yandex.ru  
**Колесников Артём Владимирович** – к.т.н., доцент e-mail: artkoles@list.ru

#### Information about authors

**Aung Pyae** – Postgraduate student, e-mail: aungpyae05@gmail.com  
**Hein Thu Aung** – Ph.D., e-mail: spiritlay@yandex.ru  
**Kolesnikov A. V.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, e-mail: artkoles@list.ru

#### Для цитирования

Аунг Пьяе, Т. А. Хейн, А. В. Колесников. Исследование процессов электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений меди и никеля в присутствии органических композиций, применяемых в обработке поверхности металлов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т.28, № 4. С. 38-45  
 DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_38

#### For citation

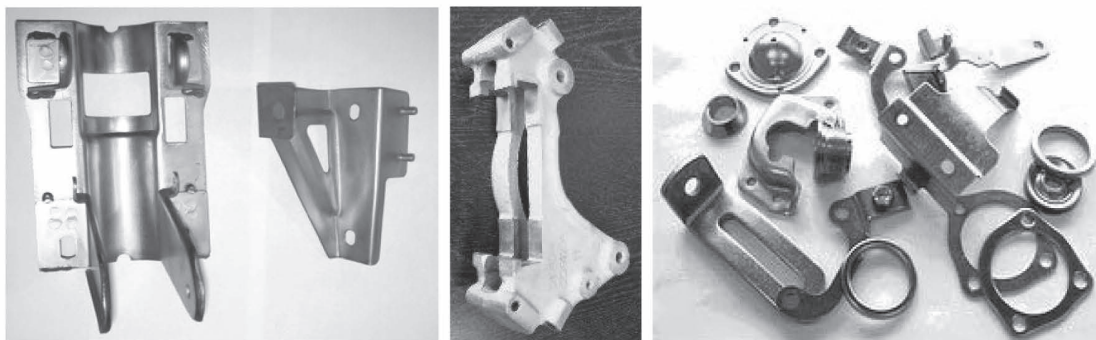
Aung Pyae, Hein T. A., Kolesnikov A. V. Investigation of electroflotation extraction processes of a mixture of insoluble copper and nickel compounds in the presence of organic composition used in the treatment of metal surfaces. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 4, pp. 38-45.  
 DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_38

## ООО «АРБАТ»

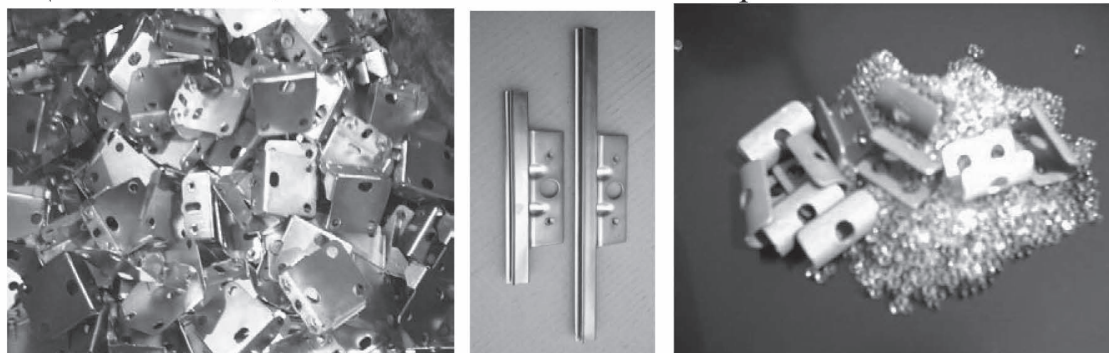
445017, г. ТОЛЬЯТТИ, Молодежный бульвар 22-110,  
тел/факс 8482-254632, факс 8482-220352

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 "СЭМ.М"

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

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

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



**ЦКН**

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

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

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

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

## СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 2021 ГОДУ

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 66 (КГ - 66)	01 февраля – 05 февраля	33700 – 00
Группа № 67 (КГ - 67)	29 марта – 02 апреля	33700 – 00
Группа № 68 (КГ - 68)	17 мая – 21 мая	33700 – 00
Группа № 69 (КГ - 69)	18 октября – 27 октября*	40300 – 00
Группа № 70 (КГ - 70)	15 ноября – 19 ноября	33700 – 00

\*Посещение 19-й Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2021»

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 27 (АКГ - 27)	12 апреля – 16 апреля**	33500 – 00
Группа № 28 (АКГ - 28)	11 октября – 15 октября	33500 – 00

\*\* Посещение 19-ой международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов «Аналитика Экспо 2021»

**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 Колокольников переулочка.

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**



**Schlötter**

Galvanotechnik

**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**



INNOVATIVE PUMP  
 AND FILTER TECHNOLOGY

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



**MAZURCZAK**  
 THERMOPROZESSE

**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

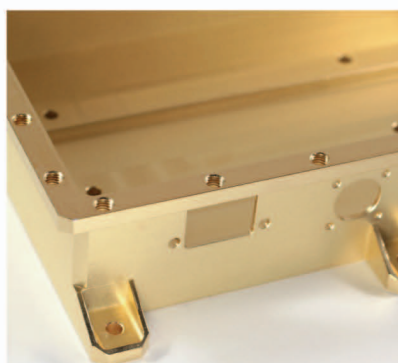


## Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

### Технологии и оборудование для гальванических производств

#### Химические продукты от Российского производителя

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



#### Услуги

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



#### Гальваническое оборудование

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

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

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

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

## 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 AP-NT»
<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)



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)  
Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1, 2, 3



## Лучшая химия для гальванотехники



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)

Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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



## 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)

## ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ

НАСОСЫ    ФИЛЬТРЫ    НАГРЕВАТЕЛИ    МЕШАЛКИ



**ЭЛМА**  
торговый дом

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

H<sub>2</sub>O

ООО «Баромембранная технология»

г. Владимир

## СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

### Технологические решения и оборудование для гальванических производств, производств печатных плат и участков травления

Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1, 2, 3 «Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде

Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию

Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов

Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

Очистка сточных вод станций нейтрализации

Промышленная водоподготовка

### Модернизация и реконструкция существующих и строительство новых очистных сооружений

Создание безотходных технологий, обеспечивающих  
замкнутый цикл по воде и рабочим растворам

Внедрение инновационных ресурсо-  
и энергосберегающих технологий



**Реализовано более 100 локальных  
и комплексных очистных  
сооружений**

Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам  
Собственное производство оборудования по стандарту ГОСТ Р ИСО 9001-2015 (ISO 9001:2015)  
Декларация о соответствии Техническому регламенту Таможенного союза ЕврАзЭС

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



## Календарь выставок, конференций и семинаров 2021 года Exhibitions, Conferences, Seminars

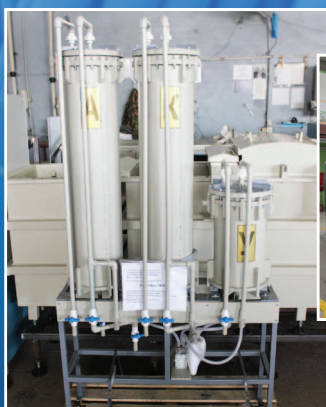
1. **13-15 апреля 2021 года** - 23-я Международная Выставка электронных компонентов, модулей и комплектующих **ExpoElectronica** и **ElectronTechExpo 2021**. МВЦ "Крокус Экспо", Павильон №3, зал 14.

2. **13-16 апреля 2021 года** - 19-я Международная специализированная выставка **Аналитика Экспо 2021**. МВЦ "Крокус Экспо", павильон 3, зал 13.

3. **28-30 сентября 2021 года** - 14-я Международная специализированная выставка технологий и оборудования **"Термообработка - 2021"**. "Экспоцентр", Москва, Павильон №7, зал 1.

4. **26-28 октября 2021 года** - 19-я Международная выставка материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств **Expo Coating 2021**. МВЦ "Крокус Экспо", Павильон №3.

## 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 «НАВИКОМ» представляет

программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»



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

#### Функциональные возможности:

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

RS-485/ Ethernet/ Modbus



#### Способы коммуникации:

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

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

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

#### Уровни доступа пользователей

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

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

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

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_57

УДК 66.2; 544.6; 546.76

## Снижение экологической нагрузки сточных вод гальванического цеха

© 2020 Т.А. Харламова, Ю.Ю. Атаманова

Московский государственный областной университет,  
141014, Московская обл. г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24.  
Тел. 8(495)7800943, доб.1342, e-mail: 9168787573@mail.ru, julia@atamanova.com

В настоящей работе представлены результаты по снижению экологической нагрузки сточных вод гальванического цеха, содержащих сумму токсичных тяжелых металлов до поступления их на очистные сооружения предприятия, методом мембранного электролиза с объемным катодом из углеродного волокнистого материала марки КНМ-800. Объектами исследования служили промывные воды и сточные воды смешанного состава (промывные воды совместно с отработанными технологическими растворами) гальванического цеха, содержащие катионы токсичных металлов меди, цинка и кадмия. Эксперименты по электрохимическому извлечению тяжелых цветных металлов из сточных вод проводили на лабораторном электролизере, изготовленном по чертежам СКБ Горно-обогатительного машиностроения. Исследовано влияние времени электролиза и плотности тока на катодное извлечение суммы тяжелых металлов (меди, цинка и кадмия) из сточных вод гальванического производства конкретного состава. Рассчитаны выходы по току для каждого из рассматриваемых тяжелых металлов при фиксированной степени извлечения. Экспериментально показано, что осаждение суммы катионов тяжелых металлов на УВМ происходит достаточно эффективно: за 0,5 ч для промывных вод и за 1,5 часа для сточных вод смешанного состава степень извлечения катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  достигла 99,5-99,9%, а концентрация снизилась до уровня норматива на сброс для промышленных предприятий. Суммарное количество чистых металлов, осажденных на объемный катод, составило 0,2 г за 0,5 ч из промывных вод и 1,88 г за 1,5 ч из сточных вод смешанного состава, что существенно снижает экологическую нагрузку сточных вод. Выполнена оценка затрат электроэнергии на извлечение суммы токсичных тяжелых металлов.

Ключевые слова: катионы кадмия, меди, цинка; объемный катод, углеграфитовый волокнистый материал, промывные воды, смешанные сточные воды, экологическая нагрузка.

## Reducing the environmental load of wastewater from the electroplating shop

©2020 T. A. Kharlamova, Yu. Yu. Atamanova

Moscow State Regional University, 141014, Moscow Region, Mytishchi, Vera Voloshina str.,  
24. tel. 8(495)7800943, ext. 1342, e-mail: 9168787573@mail.ru

The purpose of this work was to reduce the environmental load of wastewater from the electroplating shop, containing the amount of toxic heavy metals, before they enter the treatment facilities of the enterprise. To achieve this goal, the electrolysis method with a bulk cathode made of carbon fiber material was chosen. A domestic material of

the KNM-800 brand was used as a carbon fiber material. The objects of the study were rinse water and spent process solutions of the electroplating shop containing cations of toxic metals: copper, zinc and cadmium. Experiments on the electrochemical recovery of heavy non-ferrous metals from wastewater were carried out in a laboratory cell. The study of the process of the cathodic recovery of the sum of metals (copper, zinc and cadmium) from the wastewater of the electroplating production of a specific composition was carried out. The dependences of the decrease in cations of heavy metals  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on the electrolysis time and current density were obtained. The current efficiencies were calculated for each of the considered heavy metals at a fixed degree of recovery. It has been shown experimentally that the deposition of heavy metal cations on the CFM is quite effective: in 0.5 h for rinsing water and in 1.5 h for mixed wastewater, the degree of recovery of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions reached 99.5–99.9 %, and the concentration decreased to the level of the standard for industrial effluents of 0.5–0.1 mg/l. The total amount of pure metals deposited on the bulk cathode was 0.2 g per 0.5 h from wastewater and 1.88 g per 1.5 h from mixed wastewater, which significantly reduces the environmental load of wastewater. The estimation of the energy consumption for the recovery of the amount of metals has been made.

Keywords: cadmium, copper, zinc cations; volumetric cathode, carbon-graphite fibrous material, wash water, mixed waste water, environmental load

### Введение

В мире сохраняется устойчивая тенденция роста объемов производственных сточных вод, содержащих тяжелые цветные металлы, проявляющие канцерогенное, мутагенное или тератогенное действие [1]. Сточные воды современного гальванического производства в своем составе могут содержать до 10-ти различных катионов токсичных металлов [2]. Авторами [3] отмечается, что гальваническое производство включено в перечень объектов I категории негативного воздействия на окружающую среду: масса тяжелых металлов, уносимых в сточные воды составляет 2,2 – 4,0 тыс.т/год [3].

Для деметаллизации сточных вод на машиностроительных и гальванических предприятиях России нормативно-технической документацией предусмотрена только реагентная технология очистки стоков с содержанием металлов не выше 10–100 мг/л [4]. В ряде случаев в технологии используется метод ионного обмена и сорбционный метод [5]. В последние годы для очистки сточных вод от тяжелых металлов предложен целый спектр различных способов, многие из которых внедрены и успешно работают [5, 6, 7]. Широкое развитие получили электролизеры с объемно-пористыми катодами [8]. Исследования применения углеродных волокнистых материалов (УВМ) в качестве электродов для процессов катодного осаждения металлов из растворов были начаты в лаборатории электрохимии водных растворов СО АН СССР еще в начале 70-х годов и до настоящего времени ведутся работы по их модификации для решения, в том числе и экологических задач в гальванотехнике. Отмечается высокая эффективность объемных катодов из УВМ для извлечения токсичных металлов из гальванических растворов, и их положительные

качества особенно проявляются для промывных вод в ваннах улавливания [9, 10].

Целью настоящей работы является снижение экологической нагрузки сточных вод гальванического цеха, содержащих сумму токсичных тяжелых металлов, до поступления их на очистные сооружения предприятия. Для достижения поставленной цели был выбран метод мембранного электролиза с объемным катодом из УВМ; проведены исследования закономерностей катодного извлечения суммы металлов (меди, цинка и кадмия) из сточных вод гальванического производства конкретного состава и выполнена оценка затрат электроэнергии.

### Методическая часть

Эксперименты по электрохимическому осаждению тяжелых металлов из сточных вод проводили в электролизере, изготовленном по чертежам СКБ Горно-обогатительного машиностроения, являющегося разработчиком конструкций промышленных аппаратов типов ЭУ-1 и ЭУ-1М с углеродными волокнистыми электродами (г. Новосибирск).

В корпусе электролизера прямоугольной формы, выполненного из оргстекла и имеющего боковой слив, располагаются две анодные и одна катодная камера (рис. 1). Каждая анодная камера заполняется анолитом – 10% раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Анодные и катодная камеры изолированы друг от друга катионообменной мембраной МК-40, закрепленной на внутренней стороне анодных камер с помощью титановых болтов. Катодная камера состоит из корпуса с входным патрубком для подачи раствора. Ткань из УВМ вырезается строго по размеру корпуса и с двух сторон плотно фиксируется рамкой из оргстекла прижимными болтами к титановой сетке, обеспечивающей токоподвод к ткани. Рабочая видимая площадь катода 40 см<sup>2</sup>.

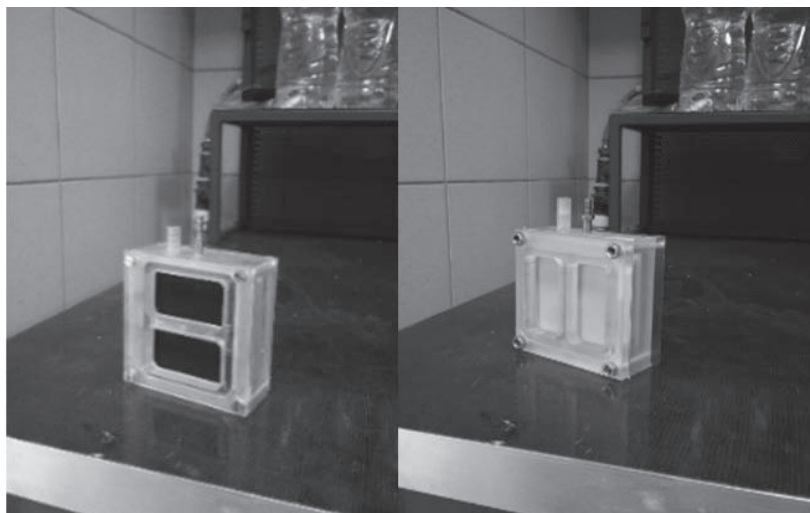


Рис. 1. Катодная (слева) и анодная (справа) камеры электролизера  
Fig. 1. Cathodic (left) and anode (right) chambers of the cell

Очищаемая сточная вода с помощью перистальтического насоса марки ВЗ-V РЕК (Италия) подается в катодную камеру через патрубок, прокачивается через объем УВМ и выходит из электролизера через боковой слив. Процесс осуществляется при циркуляции сточной воды со скоростью 12 л/ч. Более детально методика описана в работе [6]. Источник питания ВРР 15V/100 А, 1500 Вт.

При нанесении гальванических покрытий образуется два вида сточных вод – промывные воды и отработанные технологические растворы. Наибольший вклад в повышение экологической нагрузки приходится именно на второй вид сточных вод. При их сбросе очистные сооружения предприятия последние часто не справляются с техногенной нагрузкой и по токсичным показателям очищенная вода не соответствует нормативам.

Объектами исследования были промышленные пробы сточных вод из канализационного колодца гальванического цеха одного из предприятий до поступления их на общие очистные сооружения. Первая проба (проба I) была отобрана в период сброса только промывных вод. Вторая проба (проба II) была отобрана в том же месте позже, в период сброса отработанных технологических растворов и их состав соответствует смешанным сточным во-

дам. Химический состав отобранных проб сточных вод показал, что в них кроме токсичных катионов металлов – меди, цинка и кадмия, содержатся высокие концентрации фосфатов ( $P_{\text{общ}}$ ) и сульфатов. Составы проб сточных вод по основным загрязняющим компонентам приведены в табл.1.

Расчет выхода металлов по току (ВТ) проводили по формуле:  $ВТ = (m_{\text{практ.}}/m_{\text{теор.}}) \cdot 100\%$ , где  $m_{\text{практ.}}$  и  $m_{\text{теор.}}$  – масса выделенного металла фактическая и теоретическая, рассчитанная по закону Фарадея;  $m_{\text{практ.}} = (C_0 - C_{\text{кон.}}) \cdot V_p$ , где  $C_0$ ,  $C_{\text{кон.}}$  – начальная и конечная концентрация металла, г/л;  $V_p$  – объем обрабатываемого раствора, л;  $m_{\text{теор.}} = qIt$ , где  $I$  – сила тока, подаваемого на электрохимический реактор, А;  $t$  – время, ч,  $q_{\text{Cu}} = 1,19$ ,  $q_{\text{Zn}} = 1,22$ ,  $q_{\text{Cd}} = 2,1$  г/(А·ч) – электрохимические эквиваленты меди, цинка и кадмия, соответственно.

Степень извлечения металла  $\alpha$  (%) рассчитывали как отношение разницы между начальной и конечной концентрациями металла в ионной форме к его начальной концентрации по формуле:

$$\alpha (\%) = [(C_0 - C_{\text{кон.}})/C_0] \cdot 100\%$$

Определение концентрации исследуемых металлов выполняли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Warian AA-220 (Австрия).

Таблица 1. Составы проб сточных вод гальванического производства по основным компонентам  
Table 1. Compositions of wastewater samples from electroplating production by main components

Номер пробы Sample number	Химический состав Chemical composition						
	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Zn}^{+2}$	$\text{Cd}^{+2}$	$\frac{P_{\text{общ.}}}{P_{\text{ком.}}}$	$\text{SO}_4^{-2}$	$\text{Cl}^-$	pH
Проба №1 Sample No. 1	48,5 мг/л	252 мг/л	24,8 мг/л	1,9 г/л	0,7 г/л	0,09 г/л	7,6
Проба №2 Sample No. 2	200 мг/л	920 мг/л	31 мг/л	4,7 г/л	18 г/л	0,153 г/л	7,8

**Результаты и их обсуждение**

Промывные воды содержат катионы тяжелых металлов в соотношении Cu:Zn:Cd = 2:10:1. Снижение их концентрации во времени исследована при катодных плотностях тока 5 А/дм<sup>2</sup> и 10 А/дм<sup>2</sup>. Содержание тяжелых металлов контролировали через определенные промежутки времени с интервалом 0,25-0,5 ч. рН раствора поддерживали на постоянном уровне дробным введением раствора 0,1н Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные аналитические данные приведены в табл. 2.

Из таблицы 2 видно, что время для снижения концентрации катионов Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> с повышением плотности тока в два раза снизилось с 2-х до 0,5 часа, поэтому дальнейшие опыты решено было проводить при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>. Для промывных вод за 0,5 ч электролиза степень извлечения катионов Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> достигла 99,9% и 99,6%, а степень извлечения катионов Zn<sup>2+</sup> за указанное время находится на уровне 11,1%.

Смешанные сточные воды несут значительно большую экологическую нагрузку по сравнению с промывными водами и соотношение тяжелых металлов в них составляет Cu:Zn:Cd = 6,5:30:1. Ниже (табл.3) приведены результаты снижения концентрации ионов тяжелых металлов в пробе II в зависимости от времени электролиза при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>.

Из полученных результатов, приведенных в табл. 3 видно, что осаждение катионов тяжелых металлов на УВМ из смешанных сточных вод при  $j=10$  А/дм<sup>2</sup> происходит достаточно эффективно: за 1,5 часа степень извлечения катионов Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> достигла 99,9 и 99,5%, соответственно. Степень извлечения катионов Zn<sup>2+</sup> за указанное время находится на уровне 77 %.

Из таблиц 2 и 3 следует, что концентрации катионов Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> могут быть снижены до уровня норматива на сброс для промышленных предприятий за 0,5 ч и 1,5 ч для изучаемых составов сточных вод при выбранной плотности тока. Несмотря на то, что степень извлечения катионов Zn<sup>2+</sup> за указанные промежутки времени значительно ниже, авторами признано достаточным время проведения электролиза, за которое будет происходить максимальное извлечение катионов меди и кадмия.

Суммарное количество чистых металлов, осажденных на УВМ, составило 0,2 г за 0,5 ч для промывных вод и 1,88 г за 1,5 ч для сточных вод смешанного состава.

Ниже в таблице 4 приведены данные расчета выхода по току для каждого из рассматриваемых металлов при фиксированной степени извлечения для проб I и II.

Общие затраты электроэнергии на извлечение суммы тяжелых металлов из проб сточных вод, рассчитанные на основании экспериментальных данных, приведены в таблице 5.

Таблица 2. Влияние плотности тока на катодное извлечение металлов из промывных вод (проба I)  
Table 2. Effect of current density on the cathodic recovery of metals from wastewater (sample I)

№	Время извлечения, ч Retrieval time, h	Концентрация, мг/л* Concentration, mg / l*			Степень извлечения, % Recovery degree, %		
		Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Плотность тока $j = 5$ А/дм <sup>2</sup> Current density $j = 5$ А/дм <sup>2</sup>							
1	0	48,5	252	24,8	–	–	–
2	0,25	7,8	235	6,4	83,9	6,7	74,2
2	0,5	2,15	220	2,0	95,6	12,7	91,9
3	1,0	0,19	202	0,25	99,6	19,8	98,9
4	1,5	0,05	182	0,1	99,9	27,8	99,6
5	2,0	<0,05	169	0,05		32,9	99,8
Плотность тока $j = 10$ А/дм <sup>2</sup> Current density $j = 10$ А/дм <sup>2</sup>							
1	0	48,5	252	24,8			
2	0,5	<0,05	224	<0,1	99,9	11,1	99,6
3	1,0	–	214	–	–	15,1	–
4	2,0	–	167	–	–	33,7	–
5	3,0	–	109,1	–	–	56,7	–
6	4,0	–	41,2	–	–	83,7	–
7	5,0	–	3,62	–	–	98,6	–

\*В таблице приведены средние значения концентраций, полученные при проведении опытов не менее 3-х раз.

\*The table shows the average concentration values obtained during the experiments at least 3 times.

Таблица 3. Влияние времени электролиза на извлечение металлов из сточных вод смешанного состава (проба II)

Table 3. Influence of electrolysis time on the recovery of metals from mixed wastewater (sample II)

№	Время, ч Retrieval time, h	Концентрация, мг/л* Concentration, mg / l*			Степень извлечения, % Degree of recovery,%		
		Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>
Плотность тока $j=10$ А/дм <sup>2</sup> Current density $j=10$ A / dm <sup>2</sup>							
1	0	200	920	31	–	–	–
2	0,25	8	–	18,5	96	–	40,7
3	0,5	2,2	–	6,4	98,9	–	79,4
4	0,75	–	350	2,0	–	62	93,5
5	1,0	0,2	–	–	99,9	–	–
6	1,25	0,1	–	0,25	99,95	–	99,2
7	1,5	0,05	210	0,15	99,97	77	99,5
8	1,75	–	–	0,09	–	–	99,7
9	2,25	–	–	0,05	–	–	99,84
10	3,0	–	110	0,01	–	88	99,96
11	4,0	–	66	–	–	92,8	–
12	5,0	–	25	–	–	97,3	–
13	6,0	–	3,45	–	–	99,6	–

\*В таблице приведены средние значения концентраций, полученные при проведении опытов не менее 3-х раз.

\*The table shows the average concentration values obtained during the experiments at least 3 times.

Таблица 4. Выход по току металлов при фиксированной степени извлечения

Table 4. Metal current efficiency at a fixed recovery

№	Номер пробы Sample number	Время,ч Retrieval time	Cu <sup>+2</sup>		Zn <sup>+2</sup>		Cd <sup>+2</sup>	
			α,%	ВТ,% CE,%	α,%	ВТ,% CE,%	α,%	ВТ,% CE,%
1	Проба I	0,5	99,9	3,9	11,1	0,25	99,6	1,06
2	Проба II	1,5	99,97	2,7	77,0	9,6	99,5	0,24

Таблица 5. Затраты электроэнергии на извлечение суммы тяжелых металлов

Table 5. Electricity consumption for the extraction of the amount of heavy metals

Номер пробы Sample number	Время извлечения, ч Retrieval time, h	$j$ , А/дм <sup>2</sup> $j$ , A/dm <sup>2</sup>	Затраты электроэнергии Specific power consumption	
			кВт·ч/м <sup>3</sup> kW · h / m <sup>3</sup>	кВт·ч/г kW · h / g
Проба I Sample No. 1	0,5	5	2,2	0,022
		10	4,3	0,042
Проба II Sample No. 1	1,5	10	9,8	0,010

### Выводы

На основании анализа экспериментальных данных на лабораторном уровне можно сделать вывод, что электролизом с объемными катодами из УВМ экологическая нагрузка сточных вод гальванического цеха может быть снижена особенно ощутимо для сточных вод смешанного состава, образующимися при сбросе отработанных технологических растворов. Показано, что при соотношении катио-

нов тяжелых металлов Cu:Zn:Cd = 6:30:1 за 1,5 часа электролиза концентрация катионов Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> понижается до уровня норматива на сброс для промышленных предприятий. Таким образом, показана технологическая возможность предотвращения поступления суммы токсичных тяжелых металлов (в ионной форме) на очистные сооружения предприятия с 1 м<sup>3</sup> сточных вод до 940,8 г при затратах электроэнергии 9,8 кВт·ч/м<sup>3</sup>.

**Литература**

1. Петросян В.С., Шувалова Е.А. Химия, человек и окружающая среда. М.: ООО "Буки Веди". 2017. 472 с.
2. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение ионов тяжелых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23, № 4. С.43-50.
3. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Гусева Т.В. Гальваническое производство в России: оценочный подход, задачи повышения ресурсной и экологической эффективности // Технология металлов. 2020. № 7. С.2-6.
4. Руденок В.А. Утилизация концентрированных гальванических растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23, № 2. С.44-46.
5. 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. V. 56. P. 35-44.
6. Шуленина З.М. / Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / З.М. Шуленин, В.В. Багров, А.В. Десятов и др. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2015. 401 с.
7. Колесников В.А., Нистратов А.В., Колесникова О.Ю., Канделаки Г.И. Комплексный подход к обезвреживанию сточных вод, содержащих ионы меди и лиганда ЭДТА // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2019. Т. 62, № 2. С.108-114.
8. Интенсификация электрохимических процессов // Сб. научных трудов под ред. Томилова А.П. М.: Наука. 1988. 215 с.
9. Варенцов В.К., Юсин С.И. Динамика электроосаждения меди на углеродные волокнистые электроды с переменной по толщине электрической проводимостью // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 1974 – 1982.
10. Варенцов В. К., Варенцова В. И. Извлечение кадмия из аммиакатных промывных растворов электролизом с углеродными проточными электродами // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. Т. 13, № 3. С. 26–32.

**Сведения об авторах**

**Харламова Татьяна Андреевна** – профессор, д.т.н., тел. 8 916 8787573, e-mail: 9168787573@mail.ru  
**Атаманова Юлия Юрьевна** - аспирант, тел. 89165247788, e-mail: julia@atamanova.com

**Для цитирования**

Т.А. Харламова, Ю.Ю. Атаманова. Снижение экологической нагрузки сточных вод гальванического цеха // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 4. С. 57-62.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_57

**References**

1. Petrosyan V.S., Shuvalova E.A. Chemistry, man and the environment. M: LLC "Buki Vedi". 2017. 472 p.
2. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A. Electroflotation extraction of heavy non-ferrous metal ions in the composition of multicomponent mixtures from waste waters of electroplating industries. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2015, vol. 23, no. 4, pp.43-50.
3. Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Guseva T.V. Galvanic production in Russia: an evaluative approach, the tasks of increasing resource and environmental efficiency. *Tekhnologiya metallov*, 2020, no. 7, pp. 2-6.
4. Rudenok V.A. Utilization of concentrated galvanic solutions. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2015, vol. 23, no. 2, pp.44-46.
5. 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, vol. 56, pp. 35-44.
6. Shulenina Z.M. / Man-made water: problems, technologies, resource value / Z.M. Shulenin, V.V. Bagrov, A.V. Desyatov et al. M.: Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman. 2015. 401 p.
7. Kolesnikov V.A., Nistratov A.V., Kolesnikova O.Yu., Kandelaki G.I. Wastewater ex quibus penes unitatem et aeris ions et EDTA ligand. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2019, vol. 62, no. 2, pp. 108-114.
8. Intensification of electrochemical processes. *Sbornic nauchnykh trudov pod red. Tomilova A.P. Moscow: Science. 1988. 215 p.*
9. Varentsov V.K., Yusin S.I. Dynamics of copper electrodeposition on carbon fiber electrodes with electrical conductivity of variable thickness. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 12. pp. 1861-1870.
10. Varentsov V. K., Varentsova V. I. Extraction of cadmium from ammonia wash solutions by electrolysis with carbon flow electrodes. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2003, vol. 13, no. 3, pp. 26–32.

**Information about authors**

**Kharlamova Tatyana Andreevna** - Professor, Dr. Sci. (Eng.), phone: 89168787573. e-mail: 9168787573@mail.ru  
**Atamanova Yulia Yurievna** – Ph.D-student, phone. 89165247788, e-mail: julia@atamanova.com

**For citation**

T. A. Kharlamova, Yu. Yu. Atamanova. Reducing the environmental load of wastewater from the electroplating shop. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 4, pp. 57-62.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_57



DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_63

УДК 628.3:(546.742+621.357)

## **Ионообменное извлечение никеля (II) из промывных вод после химической металлизации в аммиачно-цитратных щелочных растворах**

**© 2020 Е.Г. Ивашкин, И.Г. Трунова, С.В. Плохов,  
В.В. Рогожин, Т.И. Девяткина**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950,  
Нижний Новгород, ул. Минина, 24; e-mail: plohov1209@yandex.ru

Для повышения эффективности ионного обмена рекомендовано проводить предварительную обработку промывных вод 1.8 моль/л раствором серной кислоты. Показано, что снижение pH промывных вод от 8.5 до 2.0 ведет к разрушению аммиачно-цитратных комплексов металла до гидратированных катионов  $Ni^{2+}$ , что позволяет достаточно эффективно извлекать никель (II) из промывных вод любым катионитом. Анализом динамических кривых сорбции и расчетом эффективных коэффициентов диффузии (среднее значение  $4.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ) установлено, что извлечение  $Ni^{2+}$  зернистым катионитом КУ-2-8 в  $H^+$ -форме при низких степенях насыщения ионита контролируется стадией внешней диффузии, а при большом насыщении лимитируется диффузией катионов никеля в объеме ионита. Динамическим методом выявлена экстремальная форма зависимостей динамической обменной емкости (ОЕ) и емкости до проскока (ЕП) от скорости пропускания промывных вод и концентрации в них никеля (II). Характер полученных зависимостей и наличие на них максимумов объяснено конкурирующим действием времени контакта элементарного объема жидкой фазы с катионитом, толщины диффузионного слоя и градиента концентрации катионов металла в диффузионном слое, что коррелирует с уравнениями внешнедиффузионной и внутридиффузионной кинетики. Предложено проводить ионообменную очистку промывных вод со скоростью их пропускания  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$  и с концентрацией в них ионов металла 0.8 г/л, поскольку этому режиму соответствуют наибольшие значения ОЕ и ЕП, равные 13.0 и 6.5 г/кг набухшего ионита.

Ключевые слова: ионный обмен, никельорганические комплексы, промывные воды, химическая металлизация.

## **Ion-exchange recovery of nickel(II) from rinsing water after electroless metallization in ammonia-citrate alkaline solutions**

**© 2020 E. G. Ivashkin, I. G. Trunova, S. V. Plohov,  
V. V. Rogozhin, T. I. Devyatkina**

Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. A. Alekseev,  
603950, Nizhny Novgorod, Minina st., 24; e-mail: plohov1209@yandex.ru

To increase the efficiency of ion exchange, it is recommended to pre-treat wash water with 1.8 mol / l sulfuric acid solution. It is shown that a decrease in the pH of the wash water from 8.5 to 2.0 leads to the destruction of the ammonia-citrate complexes of the metal to hydrated  $Ni^{2+}$  cations, which makes it possible to efficiently extract Nickel (II) from

the wash water by any cationite. Analysis of dynamic sorption curves and calculation of effective diffusion coefficients (average value  $4.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) established that the extraction of  $\text{Ni}^{2+}$  by granular KU-2-8 cationite in  $\text{H}^+$ -form at low degrees of ionite saturation is controlled by the stage of external diffusion, and at high saturation is limited by the diffusion of Nickel cations in the ionite volume. The dynamic method revealed the extreme form of dependency of dynamic exchange capacity (OE) and a capacity to breakthrough (EP) the speed of transmission of wash water and the concentration in them of Nickel (II). The character of the received dependences and highs explained by the competing effect of contact time of the elementary volume of the liquid phase with a cation, the diffusion layer thickness and concentration gradient of the metal cations in the diffusion layer, which correlates with the equations external and internal diffusion kinetics. It is proposed to carry out ion exchange treatment of wash water with a transmission rate of  $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hour}$  and a concentration of metal ions in them of  $0.8 \text{ g/l}$ , since this mode corresponds to the highest values of OE and EP, equal to 13.0 and  $6.5 \text{ g/kg}$  of swollen ionite.

Keywords: ion exchange, organo-nickel complexes, rinsing water, electroless plating.

### Введение

На изделия различных отраслей промышленности никелевые покрытия наносят из водных растворов электрохимическим или химическим способом. Чаще всего для электроосаждения применяют кислые сернокислые электролиты, а химическую металлизацию осуществляют в кислых или щелочных растворах с гипофосфитным восстановителем [1]. Щелочные аммиачно-цитратные растворы химического никелирования более стабильны в работе и выдерживают значительно большее количество корректировок по сравнению с кислыми электролитами [2]. Покрытия, получаемые в них, являются более равномерными и обладают лучшими защитно-декоративными и функциональными свойствами, чем покрытия, наносимые электрохимическим способом [3,4]. Однако более широкому промышленному распространению процессов щелочного химического никелирования препятствуют большие объемы жидких отходов в виде отработанных растворов металлизации и промывных вод. Одним из путей сокращения количества этих отходов является создание процессов извлечения и утилизации их компонентов [2]. Эти процессы позволяют не только уменьшить сброс вредных веществ в водоемы, но и улучшить технико-экономические показатели производства за счет повторно использования извлекаемых веществ, сокращения водопотребления и уменьшения платежей за загрязнение окружающей среды. Наиболее опасными компонентами, обладающими мутагенным и канцерогенным действием, являются соединения никеля(II), поэтому их извлечение и переработка должны проводиться в первую очередь.

Ранее [5-8] для очистки отработанных растворов и промывных вод сернокислого гальванического и кислого химического никелирования от ионов металла была предложена технологичес-

кая схема, включающая фильтрацию, сорбцию, ионный обмен и электролиз. Согласно этой схеме отработанные электролиты сначала подвергают электролизу для извлечения никеля на катодах в виде металла, а затем проводят их ионообменную доочистку на ионите с последующим электролизом элюатов, образующихся при регенерации катионита. Промывные воды, имеющие низкую концентрацию никеля(II), поступают на ионный обмен, и образующиеся концентрированные элюаты проходят электрохимическую обработку.

Использование ионного обмена для очистки промывных вод, образующихся после химической металлизации в щелочных аммиачно-цитратных растворах, имеет ряд особенностей, которые связаны с формированием в жидкой фазе сложных комплексных соединений никеля(II) с аммиаком и цитратом натрия ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ , где  $\text{Cit}^{3-} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$  - анион лимонной кислоты).

Целью данной работы являлось установление кинетических и технологических закономерностей ионообменного извлечения никеля(II) из промывных вод после химической металлизации в щелочных аммиачно-цитратных растворах с оптимизацией параметров и режима проведения процесса.

### Методическая часть

Объектом исследования являлись модельные растворы и реальные промывные воды (рН 2.0-10.0) состава, г/л: никель(II) (в виде  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) - до 1.3,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - до 4.0,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - до 48.0,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  - до 13.0,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%-ный водный раствор) - до 3.0 мл. Реальные промывные воды кроме указанных компонентов включали стабилизатор (тиомочевина), ионы железа (III), меди (II), олова (IV), свинца (II) и цинка(II). Удаление этих примесей из промывных вод в работе не рассматривалось ввиду очень низких концентраций, недоступных количественному определению. Для

приготовления всех растворов применяли реактивы марок "ХЧ" или "ЧДА" и бидистиллированную воду.

Изменение состава комплексных ионов Ni(II) определяли спектрофотокolorиметрическим методом в кварцевых кюветках толщиной 1 см по спектрам поглощения, являющимся зависимостями оптической плотности (D) растворов от длины волны ( $\lambda$ ) пропускаемого света. Раствором сравнения служил этот же электролит, но не содержащий соль никеля. Погрешность измерений составляла  $\pm 2\%$ .

Для ионообменного извлечения никеля(II) использовали стеклянную ионообменную колонну с насыпным слоем зернистого катионита КУ-2-8 в  $H^+$ -форме высотой 18 см и с отношением высоты слоя набухшего ионита к внутреннему диаметру колонны 9:1. Масса ионита в колонне составляла 21.825 г. Средний диаметр зерна ионита равен 0.78 мм (фракция 0.315–1.25 мм). Установление закономерностей ионного обмена проводили динамическим методом, контролируя концентрации на выходе из ионообменника.

Анализ рабочих растворов на содержание Ni(II) осуществляли комплексонометрическим и фотоколориметрическим методом на фотоколориметре КФК-2 по известным методикам [9,10]. Малые концентрации никеля(II) определяли атомно-абсорбционным методом [11,12] на спектрофотокolorиметре С-115 «Сатурн» с нижним пределом обнаружения  $1.0 \cdot 10^{-5}$  г/л и погрешностью измерений  $\pm 10\%$ .

### Результаты и их обсуждение

Ранее [13] авторами было установлено, что никель(II) в промывных водах (рН= 8,6) после металлизации в аммиачно-цитратных растворах присутствует в виде смешанно-лигандных комплексов анионного типа  $[Ni(HCit)(NH_3)_2(H_2O)]^-$  и  $[Ni(Cit)(NH_3)_2]^{2-}$  со значительным преобладанием последнего.

Предварительные исследования показали, что аниониты различных марок в солевых и OH-формах не извлекают эти ионы из раствора. В процессе участвуют более простые по структуре однозарядные анионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_2^-$ ,  $H_2PO_3^-$ , а в случае применения солевых форм анионитов ещё и гидроксид-ионы.

Достаточно эффективное извлечение никеля(II) из промывных вод становится возможным при разрушении комплексов металлов путем снижения значения рН. Уменьшение рН от 8.6 до 2.0 раствором серной кислоты (1.8 моль/л) ведет к удалению молекул аммиака из внутренней координационной сферы никеля и к трансформации анионов цитрата. Изменение состава комплексных соединений при снижении рН начинается с удаления из них

молекул аммиака в результате нейтрализации свободных ионов гидроксила в растворе. Такой вывод следует из наблюдавшегося (при рН 7.0 и ниже) количественного совпадения спектров поглощения раствора, содержащего вместе с Ni(II) аммиак и  $Na_3Cit$ , и раствора, содержащего только никель(II) и цитрат. Это согласуется с данными о константах нестойкости комплексных соединений никеля [14], которые составляют  $2.13 \cdot 10^{-3}$ ,  $7.60 \cdot 10^{-3}$  и  $3.98 \cdot 10^{-6}$  для ионов  $[Ni(NH_3)]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$  и цитрата никеля, соответственно. Разность в константах нестойкости на три порядка свидетельствует о том, что связи никеля с аммиаком являются менее прочными и будут разрываться в первую очередь.

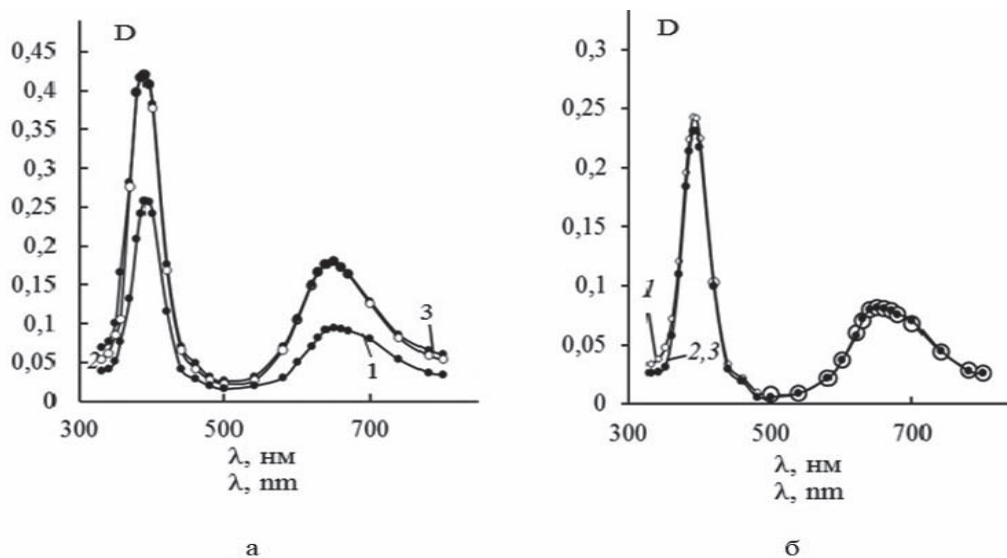
Для выяснения состава анионных и молекулярной форм ( $Cit^{3-}$ ,  $HCit^{2-}$ ,  $H_2Cit^-$  и  $H_3Cit$ ), в которых цитрат-ионы включаются во внутреннюю координационную сферу никеля (II), был произведен расчет содержания этих форм в растворе, основанный на ионных равновесиях и константах диссоциации лимонной кислоты в водных растворах при различных рН. Значения констант диссоциации лимонной кислоты по разным ступеням ( $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ ) взяты из монографии [15] и составляют  $7.45 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.70 \cdot 10^{-5}$  и  $4.0 \cdot 10^{-7}$ .

Полученные результаты позволяют считать, что при снижении рН растворов от 8.0 до 5.0 одновременно с удалением аммиачных групп анионы цитрата переходят в основном в моногидроцитраты ( $HCit^{2-}$ ) и частично в дигидроцитраты ( $H_2Cit^-$ ). В этом же виде они присутствуют в комплексных соединениях никеля.

При рН 4.0 спектры поглощения раствора (рис. 1а), содержащего вместе с никелем(II) аммиак и  $Na_3Cit$ , и раствора, содержащего Ni(II) и цитрат, совпадают друг с другом. Однако они существенно отличаются от спектра поглощения раствора сернокислого никеля. Это указывает на то, что в цитратном и аммиачно-цитратном растворах никель находится в виде одинаковых комплексов с анионами лимонной кислоты. Согласно расчетам ионных равновесий в растворах преобладает дигидроцитратный комплекс с небольшой долей моногидроцитратного комплекса металла.

Для рН 2.0 (рис. 1б) наблюдали количественное совпадение спектров поглощения цитратного, аммиачно-цитратного и сульфатного растворов Ni(II). Это свидетельствует о том, что, несмотря на наличие в цитратном и аммиачно-цитратном растворах достаточно сильных лигандов, никель(II) находится в виде простого гидратированного катиона, а лимонная кислота, согласно расчетам, присутствует практически полностью в молекулярной форме  $H_3Cit$ .

Таким образом, снижение рН аммиачно-цитратных растворов вызывает отщепление молекул аммиака и последовательный переход цитратного



**Рис. 1.** Зависимость оптической плотности  $D$  от длины волны пропускаемого света  $\lambda$  (нм) для растворов, содержащих  $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (1), системы  $\text{Ni(II)} - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$  (2) и системы  $\text{Ni(II)} - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  (3). Концентрации  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  составляют 0.05, 0.05, 0.25 и 0.10 моль/л соответственно. а -  $\text{pH} = 4.0$ , б -  $\text{pH} = 2.0$

**Fig. 1.** The dependence of optical density  $D$  of the wavelength of the transmitted light  $\lambda$  (nm) for solutions containing  $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (1), the system  $\text{Ni(II)} - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$  (2) and the system  $\text{Ni(II)} - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  (3). Concentration of  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$  are 0.05, 0.05, 0.25 and 0.10 mol/l, respectively. а -  $\text{pH} = 4.0$ , б -  $\text{pH} = 2.0$

комплекса никеля в моногидроцитратный, дигидроцитратный, а затем в простые гидратированные катионы металла. Следовательно, после уменьшения  $\text{pH}$  до 2.0 для извлечения  $\text{Ni(II)}$  из промывных вод после химической металлизации в аммиачно-цитратном растворе можно использовать катионит. Очистка может быть реализована с применением катионита любой марки. В данной работе использовали зернистый катионит КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ -форме, который имеет относительно низкую цену и производится промышленностью в больших объемах.

Для определения оптимальных условий и показателей ионного обмена исследована кинетика процесса извлечения никеля (II). На зернистых ионитах [16] процесс извлечения катионов металлов из жидкой фазы состоит из последовательно протекающих стадий: диффузии сорбируемых ионов из объема раствора к поверхности зерна (внешняя диффузия), диффузии сорбируемых ионов через объем ионита к активным группам (внутренняя диффузия), химической реакции обмена ионов и отвода вытесненных ионов путем внутренней и внешней диффузии.

Кинетические закономерности ионообменного извлечения никеля (II) устанавливали анализом динамических кривых сорбции (кривых насыщения), представляющих собой зависимости концентрации  $\text{Ni(II)}$  на выходе из ионита ( $C$ ) от объема пропущенного раствора. Измерения проводили при разных постоянных концентрациях ионов металла на входе в ионообменник и раз-

личных скоростях ( $U$ ) пропускания жидкой фазы до равенства концентраций никеля (II) на входе и выходе катионита. Кривые насыщения представляли в координатах  $-\ln(1-F) - t$  (рис. 2), где  $t$  – время насыщения ионита (ч),  $F = Q/Q_\infty$  – степень насыщения ионита, а  $Q$  и  $Q_\infty$  – текущая и предельная (при  $1/t \rightarrow 0$ ) обменные емкости. Зависимости  $-\ln(1-F) = f(t)$ , полученные для разных концентраций никеля (II) на входе в катионит (рис. 2а) и для различных скоростей пропускания промывных вод (рис. 2б), имеют одинаковую форму.

Сложный вид этих зависимостей указывает на смену лимитирующей стадии в ходе процесса. Точный математический аппарат, описывающий кинетику ионного обмена, в настоящее время разработан лишь для условий проведения процесса близких к статическим и для случаев, когда лимитирующей является одна диффузионная стадия. Ей может быть внешняя или внутренняя диффузия. Поскольку рассматриваемые режимы пропускания растворов удалены от статических условий, то о кинетике ионного обмена и о природе его лимитирующей стадии можно судить лишь качественно и приближенно.

При невысоких степенях насыщения катионита, обсуждаемые зависимости (рис. 2) выходят из начала координат и имеют прямолинейный характер, что согласно теории ионного обмена [17] соответствует внешнедиффузионной кинетике процесса, описываемой уравнением

$$-\ln(1-F) = K_p \cdot t, \quad (1)$$

где  $K_p = C_{и}/C_p$  – коэффициент распределения сорбируемого иона, зависящий от степени насыщения ионита;  $C_{и}$  и  $C_p$  – концентрации поглощаемого иона в ионите и объеме раствора.

Для высоких значений  $F$  зависимости  $-\ln(1-F)$  от  $t$  также имеют прямолинейный характер и экстраполируются в одну точку на оси ординат. Такой ход зависимостей обычно наблюдается в ионообменных процессах с лимитирующей стадией внутренней диффузии, уравнение которой имеет вид

$$-\ln(1-F) = Vt - \ln A, \quad (2)$$

где  $A$  и  $V$  – коэффициенты, зависящие от выбранной модели.

Это уравнение описывает кинетику ионного обмена при  $F > 0.7$ , а форма, в которой оно представлено, справедлива лишь для простейших процессов диффузии: к шару, к пластине или к цилиндру [16]. Выбор модели проводят по коэффициенту  $A$ , значение которого составляет примерно 0.61, 0.69 и 0.83, соответственно для шара, пластины и цилиндра. Из графических зависимостей (рис. 2) видно, что  $\ln A = 0.490$  и  $A = 0.608$ , что делает модель шара более приемлемой. Тангенс угла наклона зависимостей при высоких значениях  $F$  позволяет определить коэффициент  $V$ . Для выбранной модели коэффициент  $V$  связан с эффективным коэффициентом диффузии ( $D_r$ ) выражением

$$V = D_r \pi^2 / R^2, \quad (3)$$

где  $R$  – радиус зерна ионита;  $D_r$  – эффективный коэффициент диффузии катионов  $Ni^{2+}$ .

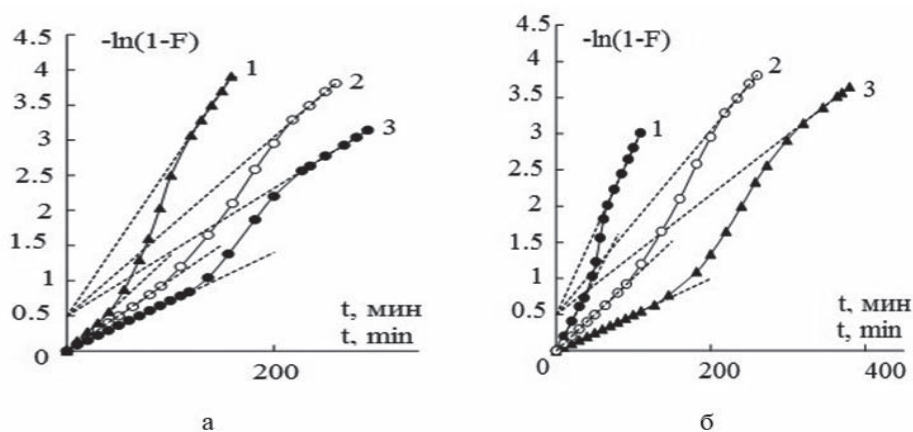
Значения величины  $D_r$ , рассчитанные для различных условий ведения процесса ионообменного извлечения  $Ni(II)$  составляли  $(2.2-6.1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Такие значения являются промежуточными между коэффициентами диффузии ионов метал-

ла в водном растворе и зерне ионита, имеющем гелеобразную структуру. Данный результат дополнительно подтверждает протекание процесса ионного обмена в условиях смешанно-диффузионной кинетики.

В области средних значений  $F$  зависимости  $-\ln(1-F)$  от  $t$  не являются прямолинейными, поскольку скорости стадий внешней и внутренней диффузии соизмеримы.

Использование стандартной марки катионита с заданными свойствами позволяет повышать эффективность ионообменного процесса, протекающего в условиях смешанно-диффузионной кинетики, только путем воздействия на внешнедиффузионную стадию, на которую основное влияние оказывают концентрация катионов никеля в промывных водах и скорость их пропускания. Считалось, что параметрами, характеризующими эффективность ионообменного процесса, являются динамическая обменная емкость (ДОЕ) и емкость до проскока (ЕП). За ДОЕ принимали максимальную массу ионов никеля, поглощенную 1 кг набухшего катионита, в данных условиях пропускания раствора. ЕП представляла максимальную массу ионов никеля, поглощенную 1 кг набухшего катионита, до появления катионов металла на выходе из ионообменника. Значения ДОЕ и ЕП при различных начальных концентрациях  $Ni^{2+}$  в промывных водах и скоростях их пропускания определяли графическим интегрированием кривых насыщения.

С увеличением скорости пропускания раствора до  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$  значения ДОЕ и ЕП возрастают (рис. 3а). Такой ход зависимостей обусловлен тем, что на эффективность ионного обмена одновременно оказывают влияние время контакта катионита

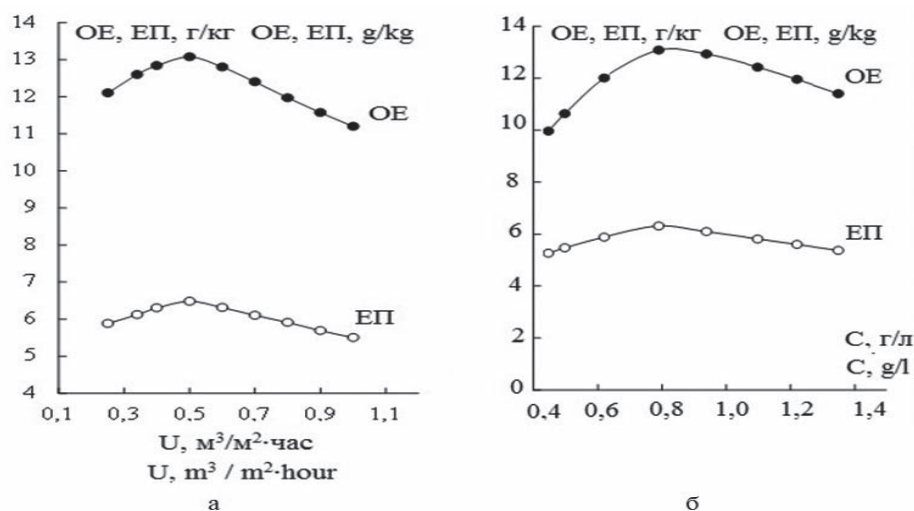


**Рис. 2.** Зависимость величины  $-\ln(1-F)$  от времени сорбции  $t$  (мин) ионов никеля из промывных вод после аммиачно-цитратного химического никелирования. а - Скорость пропускания раствора  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ .

Концентрация извлекаемых ионов никеля, г/л: 1-1.3, 2-0.8, 3-0.45. б - Скорость пропускания раствора,  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ : 1-1, 2-0.5, 3-0.25. Концентрация извлекаемых ионов никеля 0.8 г/л

**Fig. 2.** Dependence of the value  $-\ln(1-F)$  on the sorption time  $t$  (min) of Nickel ions from wash water after ammonia-citrate chemical Nickel plating. а - the rate of transmission of the solution is  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{hour}$ .

Concentration of extracted Nickel ions, g / l: 1-1.3, 2-0.8, 3-0.45. б - the rate of transmission of the solution,  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{hour}$ : 1-1, 2-0.5, 3-0.25. The concentration of recoverable Nickel ions is 0.8 g / l



**Рис. 3.** Зависимость ОЕ и ЕП от скорости пропускания промывных вод  $U$  ( $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$ ) (а) и от исходной концентрации ионов никеля в растворе  $C$  (г/л) (б). Исходная концентрация ионов никеля в растворе 0.8 г/л.

**Fig. 3.** The dependence of OE and EP on the flow rate of wash water  $U$  ( $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{hour}$ ) (а) and on the initial concentration of Nickel ions in solution  $C$  (g/l) (б). The Initial concentration of Nickel ions in solution is 0.8 g/l. The flow rate of wash water is  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{hour}$

с каждым элементарным объёмом раствора, сокращение которого при росте  $U$  ухудшает показатели процесса, и толщина диффузионного слоя на границе раздела фаз, уменьшающаяся с повышением скорости и приводящая к увеличению ДОЕ и ЕП. По-видимому, при скоростях пропускания очищаемого раствора не более  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$  преобладающим является фактор, связанный с толщиной диффузионного слоя, поэтому показатели ионного обмена возрастают. Для скоростей больше указанной величины время контакта становится недостаточным. Этот фактор приобретает большее влияние на эффективность ионного обмена и приводит к снижению ДОЕ и ЕП. Следовательно, для ионообменного извлечения никеля(II) скорость  $0.5 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{час}$  следует считать оптимальной, поскольку ей соответствуют максимальные значения ДОЕ и ЕП.

Изменение исходной концентрации Ni(II) в промывных водах также оказывает влияние на эффективность ионообменного извлечения катионов металла (рис. 3б). Зависимости ДОЕ и ЕП от  $C$  имеют экстремальный характер с максимумом при концентрации 0.8 г/л. С увеличением концентрации до этого значения время контакта, по-видимому, достаточно, но возрастает градиент концентрации ионов металла в диффузионном слое, что способствует повышению ДОЕ и ЕП. При дальнейшем увеличении концентрации время контакта недостаточно и в результате усиления ион-ионного взаимодействия (отталкивания) катионов никеля, осложненного эффектом гидратации, ДОЕ и ЕП снижаются аналогично тому, как это наблюдалось при изменении скорости пропускания промывных вод. Таким образом, исходную концентрацию

Ni(II), равную 0.8 г/л, можно считать оптимальной для ионообменной очистки, так как ей соответствуют максимальные значения ДОЕ и ЕП.

Наличие максимумов на зависимостях ДОЕ и ЕП от скорости пропускания раствора и от исходной концентрации в нем ионов металла для процессов ионного обмена, проходящих в условиях смешанно-диффузионной кинетики, наблюдалось и ранее [6–8, 18]. В работе [18] математически доказано существование этих максимумов, а также путем преобразования основного уравнения внутридиффузионной кинетики в такую форму, которая включала время контакта, толщину диффузионного слоя и градиент концентрации в диффузионном слое, было показано, что действием именно этих факторов объясняется характер зависимостей ДОЕ и ЕП от скорости пропускания раствора и от исходной концентрации в нем ионов металла.

Регенерацию насыщенного в оптимальном режиме катионита обычно проводят 5–20%-ным водным раствором серной кислоты [16,17]. Условия проведения этой стадии имеют значение не только для эффективности ионного обмена, но и для последующего электролиза образующихся элюатов. Для регенерации должны быть определены концентрация элюента и скорость его пропускания, степень регенерации катионита и максимальная концентрация ионов никеля в элюатах, а также количество циклов регенерации для одного объема элюента. Оптимизация этих показателей выходит за рамки данной работы и достойна отдельного обсуждения.

## Выводы

1. Снижение pH промывных вод после аммиачно-цитратного химического никелирования с 6 до 2.0 ведет к удалению из смешанно-лигандных комплексов металла аммиака и вызывает последовательный переход цитратных комплексов Ni(II) в моногидроцитратные, дигидроцитратные, а затем в гидратированные катионы металла и молекулы лимонной кислоты.

2. Ионообменное извлечение Ni<sup>2+</sup> катионитом КУ-2-8 в H<sup>+</sup>-форме из аммиачно-цитратных промывных вод при pH 2.0 проходит с лимитирующей стадией внешней и внутренней диффузии при низких и высоких степенях насыщения ионита, соответственно. Для средних степеней насыщения скорости обеих стадий соизмеримы и процесс протекает в условиях смешанной кинетики.

3. Для извлечения катионов никеля характер зависимостей ДООЕ и ЕП от исходной концентрации ионов металла в промывных водах и скорости

их пропускания определяется временем контакта, толщиной диффузионного слоя и градиентом концентрации в нем извлекаемого компонента.

4. Катионообменное извлечение ионов Ni<sup>2+</sup> целесообразно проводить со скоростью пропускания раствора 0.5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч и с концентрацией в них ионов металла 0.8 г/л, поскольку указанному режиму соответствуют наибольшие значения ДООЕ и ЕП, равные 13.0 и 6.5 г/кг набухшего ионита.

5. Предварительная химическая обработка аммиачно-цитратных промывных вод раствором серной кислоты позволяет достичь относительно высокой эффективности их катионообменной очистки от ионов Ni(II). Однако ДООЕ и ЕП процесса в 2 раза ниже соответствующих показателей при извлечении катионов металла из промывных вод кислого никелирования. Это вызвано более высокой концентрацией посторонних катионов (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) в промывных водах после щелочной металлизации.

### Литература

1. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение. 1975. 212 с.
2. Плохов С.В., Торунова В.И., Плохов В.А., Гольденберг Г.Л. Сокращение жидких отходов при химическом никелировании // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71, № 11. С. 1909-1910.
3. Шлугер М.А. и др. Гальванические покрытия в машиностроении. Т. 1. М.: Машиностроение. 1985. 246 с.
4. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника. М.: Metallurgy, 1987. 736 с.
5. Плохов С.В., Кузин Д.В., Михаленко М.Г. Электроосаждение Ni(II) из ионообменных элюатов при очистке промывных вод сернокислого никелирования // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2001. Т. 44, № 6. С.104-106.
6. Плохов С.В., Кузин Д.В., Плохов В.А. Условия очистки промывных вод от Ni(II) и электрохимической утилизации катионов металла при гальваническом сернокислым никелировании // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 4, № 5. С.154-155.
7. Плохов Е.С., Михаленко М.Г., Коваль А.А., Плохов С.В. Закономерности утилизации Ni(II) из жидких отходов после металлизации в кислых гипофосфитных растворах химического никелирования // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, № 9. С.146-148.
8. Плохов Е.С., Михаленко М.Г., Плохов С.В. Ионообменное извлечение никеля(II) из промывных вод после металлизации в кислых гипофосфитных растворах // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 10. С.1591-1595.

### References

1. Vishenkov S. A. [Chemical and electrochemical methods of deposition of metal coatings]. Moscow, Mashinostroenie, 1975. 212 p.
2. Plokhov S. V., Torunova V. I., Plokhov V. A., Goldenberg G. L. Reduction of liquid waste in chemical Nickel plating. *Journal of applied chemistry*, 1998, Vol. 71, Issue 11, pp. 1909-1910.
3. Shluger M. A. et al. [Electroplating coatings in mechanical engineering. Vol.1]. Moscow, Mechanical engineering, 1985. 246 p.
4. Azhogin F.F., Belenky M.A., Galle I.E. et al. *Galvanotekhnika*. Moscow, Metallurgy, 1987. 736 p.
5. Plokhov S. V., Kuzin D. V., Mikhaleenko M. G. Electrodeposition of Ni (II) from ion-exchange eluates in the treatment of Nickel sulphate washing waters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2001, vol. 44, no. 6, pp. 104-106.
6. Plokhov S. V., Kuzin D. V., Plokhov V. A. Conditions for cleaning wash water from Ni (II) and electrochemical utilization of metal cations during galvanic Nickel sulfuric acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2002, vol. 45, no. 5, pp. 154-155.
7. Plokhov E. S., Mikhaleenko M. G., Koval A. A., Plokhov S. V. Regularities of Ni(II) utilization from liquid waste after metallization in acidic hypophosphite solutions of chemical Nickel plating. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2005, vol. 48, no. 9, pp. 146-148.
8. Plokhov E. S., Mikhaleenko M. G., Plokhov S. V. ion-Exchange extraction of Nickel (II) from washing waters after metallization in acidic hypophosphite solutions. *Journal of applied chemistry*, 2006, vol. 79, no. 10, pp. 1591-1595.

9. Посыпайко А.В., Васина Т.И. Аналитическая химия и технологический анализ. М.: Химия, 1971. 215 с.
10. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 356 с.
11. Львов В.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 259 с.
12. ГОСТ 22001-87. Реактивы и особо чистые вещества: Методы атомно-абсорбционной спектроскопии: Определение примесей химических элементов. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
13. Ивашкин Е.Г., Михаленко М.Г., Плохов С.В., Трунова И.Г., Пачурин Г.В. Комплексообразование Ni(II) в щелочных цитратно-аммиачных растворах // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 10(3). С. 500-503.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
15. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.
16. Кокотов В.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 335с.
17. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 293с.
18. Тригуб В.И., Плохов С.В. Особенности редуцирования ионов тяжелых металлов из жидких электролитов // *Письма в журнал технической физики*. 2005. Т. 35, № 7. С. 32-39.

#### Сведения об авторах

**Ивашкин Евгений Геннадьевич** - к. т. н., доцент, зав. кафедрой "Технология электрохимических производств и химии органических веществ"; тел.: 8(8312)436-83-73.

**Трунова Ирина Геннадьевна** - к. т. н., доцент кафедры "Производственная безопасность, экология и химия"; тел.: 8(8312)436-43-21.

**Плохов Сергей Владимирович** - д. т. н., профессор кафедры "Нанотехнологии и биотехнологии". Тел.: 8(8312)436-93-57.

**Рогожин Вячеслав Вячеславович** - доктор технических наук, профессор кафедры "Технология электрохимических производств и химии органических веществ". Тел.: 8(8312)436-83-73.

**Девяткина Татьяна Игоревна** - к. т. н., доцент, кафедры "Технология электрохимических производств и химии органических веществ". Тел.: 8(8312)436-83-73.

#### Для цитирования

Е.Г. Ивашкин, И.Г. Трунова, С.В. Плохов, В.В. Рогожин, Т.И. Девяткина. Ионообменное извлечение никеля (II) из промывных вод после химической металлизации в аммиачно-цитратных щелочных растворах // *Гальванотехника и обработка поверхностей*. 2020. Т. 28, № 4. С. 63-70.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_63

9. Posypayko A.V., Vasina T. I. [Analytical chemistry and technological analysis]. Moscow, Chemistry, 1971. 215 p.
10. Lurie Yu. Yu., Rybnikova A. I. [Chemical analysis of industrial wastewater]. Moscow, Chemistry, 1974. 356 p.
11. Lviv V. V. [Atomic absorption spectral analysis]. Moscow, Nauka, 1966. 259 p.
12. GOST 22001-87. [Reagents and especially pure substances: methods of atomic absorption spectroscopy: determination of impurities of chemical elements]. M, IPK publishing house of standards, 2003.
13. Ivashkin E. G., Mikhalenko M. G., Plokhov S. V., Trunova I. G., Pachurin G. V. Complexation of Ni (II) in alkaline citrate-ammonia solutions. *Fundamental research*, 2016, no. 10 (3), pp. 500-503.
14. Lurie Yu. Yu. [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Chemistry, 1989. 448 p.
15. Khudyakova T. A., Kreshkov A. P. [Theory and practice of conductometric and chronoconductometric analysis]. Moscow, Chemistry, 1976. 304 p.
16. Kokotov V. A., Pasechnik V. A. [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. L, Chemistry, 1970. 335с.
17. Ashirov A. [ion Exchange treatment of waste water, solutions and gases]. L, Chemistry, 1983. 293с.
18. Trigub V. I., Plokhov S. V. Features of reduction of heavy metal ions from liquid electrolytes. *Letters to the journal of technical physics*, 2005, vol. 35, no. 7, pp. 32-39.

#### Information about authors

**Ivashkin Yevgeny G.** - candidate of technical Sci., senior lecturer, head of Dept. of Technology of electrochemical production and chemistry of organic substances. Tel.: (8312)436-83-73

**Trunova Irina G.** - candidate of technical Sci., senior lecturer of the Dept. Industrial safety, ecology and chemistry. Tel.: (8312)436-43-21

**Plokhov Sergey V.** - doctor of technical Sci., Professor of the Dept. of Nanotechnology and biotechnology. Tel.: (8312)436-93-57, e-mail: plohov1209@yandex.ru

**Rogozhin Vyacheslav V.** - Doctor of Technical Sci., professor, Dept. of Technology of electrochemical production and chemistry of organic substances. Tel.: (8312)436-83-73

**Devyatkina Tatyana I.** - candidate of technical Sci., senior lecturer of the Dept. "Technology of electrochemical production and chemistry of organic substances". Tel.: (8312) 436-83-73.

#### For citation

E. G. Ivashkin, I. G. Trunova, S. V. Plokhov, V. V. Rogozhin, T. I. Devyatkina. Ion-exchange recovery of nickel(II) from rinsing water after electroless metallization in ammonia-citrate alkaline solutions. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 4, pp. 63-70.

DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_4\_63



## Итоги выставки ExpoCoating Moscow 2020

27-29 октября в МВЦ «Крокус Экспо» прошла 18-я Международная выставка ExpoCoating Moscow - единственная в России специализированная международная выставка материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств.

Выставка стала долгожданной площадкой для офлайн общения, обмена опытом преодоления трудностей пандемии, переговоров и заключения контрактов.

В выставке приняли участие компании БМТ, НПО ГАЛЬВАНКОМ, Гранит-М, ИМПЕКС, Казанский Гипрониавиапром, Ковофиниш, Ижевский электромеханический завод Купол, Лаборатория Вакуумных технологий, ГЛЕС ГРУПП ИНЖИНИРИНГ, МАГИСТР-С, МАНЭЛ, стенд Министерства Образования Республики Беларусь, НПО ПРОЦЕСС, НПО ЭЛКОМ / ПИКСАН, ОРИКС, Остек, Петрокоммерц/РАТ, Плазма К, Полипласт, РТС Инжиниринг, РусКомполимер / VATEX, Сонис, НПП СЭМ.М, ТЕРМАЛ-СПРЕЙ-ТЕК, УралАктив, Хеметалл, ХимНикель, Химсинтез, Химснаб, Чистые технологии, Экомет, ЭЛМА ТД и другие компании.

Участники выставки представили оборудование для гальванической и химической обработки поверхности; услуги по производству и поставке гальванических линий под ключ; оборудование для водоподготовки и очистки сточных вод, системы очистки воздуха, установки фильтрации, очистные станции, различные энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии; материалы для обработки поверхности и нанесения покрытий.

### Участники о выставке:

«В рамках выставки на стенде успешно были проведены встречи с давними партнёрами, с которыми у ООО «Полипласт» за почти 30-ти летнюю историю работы сложились тесные и плодотворные деловые отношения.

Наши сотрудники продемонстрировали новые образцы производимого оборудования, проконсультировали посетителей стенда. Также были проведены информативные презентации о существующей продукции и новых разработках.

Ввиду ограничительных мер наши иностранные партнеры не смогли участвовать в выставке, однако оборудование Hendor, WRS, Vision Tec, KraftPowercon было представлено на выставке.



Представители Полипласт приняли участие в деловой программе отраслевой конференции с докладом «Сервисное обслуживание и поверка выпрямителей FlexKraft».

Выставка ExpoCoating Moscow за многие годы стала традиционным местом встречи давних партнеров отрасли, а также местом установления интересных бизнес-контактов для дальнейшей успешной работы предприятия.

*Алексей Никулин, Начальник отдела маркетинга ООО «Полипласт»*

«Несмотря на ограничения выставка прошла точно в срок и привлекла на свою площадку немалое количество посетителей. На мероприятии были установлены деловые контакты со множеством представителей химической отрасли, заинтересованных в поставках оборудования VATEX. Сотрудники компании на месте обрабатывали входящие заявки на просчет и изучали полученное

техническое задание. Будем рады видеть наших партнеров и клиентов на будущих выставках!»

*Антон Жеглов, Маркетолог, Компания VATEX*

«Безусловно, посетителей было меньше по сравнению с прошлым годом. Из-за эпидемиологической обстановки многие не смогли приехать на выставку, но тем не менее положительные результаты от участия имеются: налажены контакты с новыми клиентами, а также мы смогли продемонстрировать заинтересованной аудитории новые виды продукции».

*Сергей Стасенок, Заместитель директора ООО «Импекс»*

«Несмотря на эпидемиологические ограничения и сложности с приездом в Москву из Белоруссии, мы смогли во второй раз принять участие в выставке и представить на своем стенде новейшие технологии, материалы и профессиональные услуги в области обработки металлов и нанесения многофункциональных покрытий заинтересованной аудитории. Результатами участия довольны. Посетители обращались к нам в поиске решений производственных задач, надеемся на дальнейшее сотрудничество. Со стороны организаторов все очень четко, работалось легко и приятно».

*Григорий Михайлович Сенченко, Заведующий сектором НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПАРК БНТУ ПОЛИТЕХНИК, Стенд Министерства Образования Республики Беларусь*

Традиционно наибольшее количество посетителей выставки ExpoCoating Moscow составляют руководители и специалисты производственных предприятий различных отраслей промышленности: авиа- и автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность, ВПК, железнодорожное машиностроение, станкостроение, нефтегазовая промышленность, приборостроение, строительство, электронная и электротехническая промышленность и др. В этом году в числе посетителей были представители предприятий: ООО "Центр металлообработки", АО "Комбинат авто-



мобильных фургонов", ОАО "Завод "Микропровод", АО "Красная Звезда", ООО "НПП Завод Коннектор", АО "Завод полупроводниковых приборов", АО "НПО Лавочкина", ООО "Лаборатория автоматизированных систем (АС)", АО "НПО "СПЛАВ" им. А. Н. Ганичева", АО "АК "Туламашзавод", ООО "Полимагнит", ООО Компания "НоркПалм", ОА "НПО "ЦНИИТМАШ", ООО "НПО Станкосервис", ООО «Металлические Кабельные Трассы».

Более 30% посетителей представляли различные регионы России. Это специалисты из Москвы и Московской области, Санкт-Петербурга, Воронежа, Екатеринбурга, Калуги, Орла, Рязани, Самары, Тулы, Челябинска, Ярославля и других городов.

Во второй день выставки, 28 октября, в рамках деловой программы состоялась отраслевая конференция «Трансформация традиционных технологий электрохимической и химической обработки поверхности». Организаторы конференции - компания "МВК", офис в Санкт-Петербурге,

и РХО им. Д. И. Менделеева при содействии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Научного совета РАН по физической химии, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина.

Модератором конференции выступил Е. Г. Винокуров, профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, исполнительный директор РХО им. Д.И. Менделеева. С докладами выступили профессор Московского государственного медико-стоматологического университета им. Евдокимова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, научные сотрудники ИФХиЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Ивановского государственного химико-технологического университета, НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, ВИНТИ РАН, а также руководители и специалисты предприятий - ООО «РТС Инжиниринг», ООО «Химсинтез», АО «МАНЭЛ», ООО "Полипласт".

В рамках конференции был освещен широкий круг вопросов обработки поверхности:

- Гальваническое производство: оценка и задачи повышения ресурсо- и энергоэффективности
- Химическое никелирование - альтернатива износостойкому хромированию
- Проектирование экономичных гальванических линий
- Необходимость и методы применения временной противокоррозионной защиты в гальваническом производстве
- Минимизация жидких и твердых отходов в гальваническом производстве
- Опыт РХТУ им. Д. И. Менделеева по разработке технологий переработки отходов гальванического производства I и II класса опасности
- Особенности технологии ламельного цинкования
- Электроосаждение сплавов цинк-никель
- Функциональные, защитно-декоративные и светопоглощающие покрытия на основе никеля, области их практического применения
- Разработка и применение защитных покрытий, полученных по технологии микродугового оксидирования АО МАНЭЛ на деталях из сплавов алюминия, магния, титана для нужд предприятий машиностроения и приборостр.
- Базы данных ВИНТИ как инструмент проблемноориентированного поиска и определения современных тенденций в области гальванохимической обработки поверхности и защиты от коррозии
- Сервисное обслуживание и поверка выпрямителей

Конференцию посетили более 50 слушателей, которые отметили высокую профессиональную значимость и актуальность мероприятия.

Офлайн выставки остаются необходимым условием эффективного взаимодействия бизнеса в наукоемких отраслях производства, и снятие ограничений как никогда мотивирует бизнес-сообщество к личным встречам на выставке.

Одновременно с ExpoCoating Moscow в МВЦ «Крокус Экспо» компания «МВК» успешно провела еще 7 выставок промышленного оборудования: Testing&Control, NDT Russia, HEAT&POWER, PCVExpo, GasSuf, Power Electronics. Выставки прошли при активной поддержке отраслевых ассоциаций и профильных государственных структур: Министерства энергетики, Министерства промышленности и торговли, Комитета по энергетике Государственной Думы Российской Федерации, Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и многих других.

Всего в выставках приняло участие более 300 компаний, которые представили широкий выбор оборудования, подходящего под решение задач предприятий большинства отраслей российской промышленности. Более 5600 специалистов смогли ознакомиться с продукцией, представленной участниками. Уже сейчас можно говорить, что по ряду выставок удалось улучшить качественные показатели: количество посетителей на одного участника, а также долю байеров – специалистов, пришедших с целью поиска товаров и услуг.

Поступающая от экспонентов первая обратная связь подтверждает, что эффективность участия превзошла все их ожидания. Даже в таких непростых условиях, выставки продолжают приносить существенную пользу бизнесу, помогают начинать новые и развивать существующие деловые отношения. Эффективность прошедших мероприятий также находит отражение в большом количестве полученных заявок на участие в выставках 2021 года.

**Следующая выставка ExpoCoating Moscow состоится 26-28 октября 2021 г. в Москве в МВЦ «Крокус Экспо». Подробная информация о выставке представлена на сайте [www.exposcoating-moscow.ru](http://www.exposcoating-moscow.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 методов.
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 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, №. 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.

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, №. 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. / Сарат. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. - 1999. - 199 с.

**ПАТЕНТЫ:**

Патент №2592601, МПК C23C 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).

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 double spaced 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» 2021/1; каталог стран СНГ 2021/1;  
Каталог Украины 2021/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2021/1.

Агентство АРЗИ. Индекс **87867**.

**В редакции также можно приобрести:**

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2020 год (4 номера)	1000
2019 год (4 номера)	900
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
<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. Оборудование, расчет производства, нормирование.</b> 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; **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. 46)**

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. 54)**

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

**Гальванические технологии (стр. 53)**

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

**ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 55)**

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. 56)**

150007, г. Ярославль, ул. Университет-  
ская 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

**ООО "СОНИС" (стр. 51)**

108841, г. Троицк, ул. Полковника Куроч-  
кина, 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. 47)**

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

**ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 52)**

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. 50)**

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

**ЗАО "ХИМСНАБ" (стр. 49)**

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

**ТД "Элма" (стр. 53)**

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

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

Заказ № 1305. Тираж 500 экз.

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



23-я Международная выставка  
электронных компонентов, модулей  
и комплектующих

[expoelectonica.ru](http://expoelectonica.ru)



18-я Международная выставка  
технологий, оборудования и материалов  
для производства изделий электронной  
и электротехнической промышленности

[electrontechexpo.ru](http://electrontechexpo.ru)

**13–15 апреля 2021**

Москва, Крокус Экспо

Получите Ваш  
бесплатный билет  
по промокоду **ee21print**





# Expo Coating

MOSCOW

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

26|27|28  
ОКТАБРЯ  
2021

Москва, Крокус Экспо



Организатор — компания MVK  
Офис в Санкт-Петербурге

**MVK** Международная  
Выставочная  
Компания

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

Подробнее о выставке:  
[expocoating-moscow.ru](http://expocoating-moscow.ru)

12+