

**Список литературы:** 1. *Байрачный Б.И.* Физико-химические основы производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов: учебн. пособие / *Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, В.Н. Гурин.* – К.: УМК ВО, 1992. – 168 с. 2. *Байрачный Б.И.* Технічна електрохімія: підручник / *Б.И. Байрачний.* – Харків: НТУ “ХП”, 2003. Ч. 2: Хімічні джерела струму. – 2003. – 174 с. 3. Патент № 32700А, Україна, МПК С 25С 1/20. Спосіб вилучення паладію з матеріалів, які його містять / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Черкацин І.І., Байкова Т.Ф.*; заявник и патентовласник Харківський державний політехнічний університет та АТ “Українсько-Сибірська компанія вторинних дорогоцінних металів”. – № 98020660; заявл. 06.02.1998; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1. 4. Патент № 35790 Україна, МПК С22В 3/44, С22В 11/00. Спосіб отримання порошку срібла / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Орехова Т.В., Горова Т.М.*; заявник и патентовласник НТУ “ХП”. – № u200803918; заявл. 28.03.2008; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. 5. Патент № 36293 Україна, МПК С25С 1/00, С22В 11/00. Спосіб отримання порошку паладію з паладієвмісного брухту / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Орехова Т.В., Афоніна І.О.*; заявник и патентовласник НТУ “ХП”. – № u200804530; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20. 6. *Байрачний Б.І.* Рідкісні, розсіяні, благородні елементи. Технологія виробництва та використання: підручник / *Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок.* – Харків: НТУ “ХП”, 2007. – 287 с. 7. Патент № 21180А, Україна, МПК НО1М 4/60, НО1М 10/40. Спосіб електрохімічного синтезу поліанілінового покриття / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко О.В., Орехова Т.В.*; заявник и патентовласник Харківський політехнічний інститут. – № 93005059; заявл. 06.04.1993; опубл. 04.11.1997, Бюл. № 6.

*Поступила в редколлегию 10.06.10*

*УДК 621.357.7*

***Л.В. ТРУБНИКОВА***, канд. техн. наук, ст. научн. сотруд., НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

## **КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ – ОТ СТОЧНЫХ ВОД ДО НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

Представлено результати дослідження електродних процесів виділення металів з комплексних електролітів і розробок нових технологічних процесів за новими напрямками - електроекстракції металів з ванн уловлювання гальванічних ліній у вигляді шарів металів на оброблюваних деталях й електрохімічного формування композиційно-модульованих металевих ламінатів.

Представлены результаты исследования электродных процессов выделения металлов из комплексных электролитов и разработок новых технологических процессов по новым направлениям – электроэкстракции металлов из ванн улавливания гальванических линий в виде слоя металлов на обрабатываемых деталях и электрохимического формирования композиционно-модулированных металлических ламинатов.

We study the electrode processes of metal recovery from the complex electrolytes and work out new technological processes in new directions. One of them is metal electroextraction from the catching baths of galvanic lines in the form of metal layer on the processed details. The other one is the electrochemical formation of the composite-modulated metal laminates.

У меня, как и у всей нашей студенческой группы, знакомство со специальностью «Технология электрохимических производств» и с кафедрой Технической электрохимии произошло неожиданно (группа на 3-м курсе обучения была переведена с другого факультета).

После первого же курса лекций по теоретической электрохимии, который нам читала профессор Орехова Виктория Васильевна по 4 – 6 часов ежедневно, мы все стали убежденными электрохимиками.

Так судьба связала меня с интереснейшей наукой – электрохимией и с прекрасным коллективом кафедры технической электрохимии.

Исследовательскую работу начала под руководством проф. Ореховой В.В. в научной группе, которая занималась разработкой полилигандных электролитов: доц. Артеменко В.М. – цинкованием, с.н.с. Дмитриева Л.Н. – меднением, с.н.с. Мозговая А.Г. – латунированием, доц. Гриценко Т.И. – осаждением сплавов группы железа.

Было чему поучиться у этих профессиональных исследователей, которые одновременно проводили как теоретические исследования по комплексообразованию в растворах и кинетике выделения металлов из электролитов, содержащих смешанные комплексы металлов, так и прикладные исследования, обеспечивающие успешное внедрение разрабатываемых электролитов одновременно на нескольких предприятиях страны.

Первые опыты, соосаждение меди и цинка в полилигандном электролите, проводила под руководством творческого экспериментатора – с.н.с. Мозговой А.Г., которая как-то «вдохнула» уважительное отношение к эксперименту.

Затем моим направлением стала разработка полилигандных электролитов для нанесения сплавов олова с висмутом и кобальтом.

Мощнейший рычаг влияния на электродные процессы – комплексообразование – ощущался на каждом исследовательском этапе.

Это была не просто возможность соосадить олово с легирующими добавками, но и повысить химическую устойчивость электролитов, получить блестящие мелкокристаллические покрытия, обладающие отличной способностью к пайке, низким переходным сопротивлением (что было особенно

важным для одного из предприятий г. Москвы при нанесении покрытий сплавом Sn-Co на контакты), низкими внутренними напряжениями.

Высокая пластичность покрытий сплавом олово-висмут, осажденных из полилигандного электролита, позволила одному из предприятий г. Киева выбрать именно этот электролит для нанесения покрытий на скручивающиеся в рулон гибкие печатные платы для аэрокосмической техники.

В конце 80-х годов на кафедре под руководством проф. Байрачного Бориса Ивановича развивается экологическая тематика. Другая цель исследований, другие комплексы металлов...

Для харьковского предприятия «Стома» разработан процесс переработки отработанных медно-никелевых прессформ электролизом в аммиачном растворе с утилизацией металлов в виде анодных материалов.

Извлекали металлы (Cu, Ni, Zn, Cd, Cr) из шламов станций нейтрализации гальванических цехов (з-д «Ливгидромаш», Россия).

Именно комплексобразование помогало разделять металлы и снижать расход электроэнергии на их электролитическое извлечение.

Были и отходы, которые уже сами по себе представляли собой комплексные электролиты.

Разработали процесс регенерации отработанных растворов травления печатных плат, содержащих аммиачные комплексы меди, в рецикле с травлением, с минимальными удельными затратами электроэнергии при извлечении избытка меди на катоде.

Из растворов ванн улавливания хлораммонийных электролитов цинкования извлекали цинк с низкими удельными затратами электроэнергии (ОАО «Гидропривод», ОАО «ХТЗ им.С. Орджоникидзе», совместно с вед. инженером Скориковой В.Н.).

Еще в конце 80-х г.г. пришли к выводу, что наиболее эффективно металлы извлекать не из стока, а из раствора ванны улавливания, проводить электролиз не периодически, с большим градиентом концентрации ионов металлов в растворе, а условно-постоянно, с поддержанием концентрации ионов металлов на заданном уровне.

Сравнив 2 варианта электролиза в условиях работы с нерастворимыми анодами в разбавленных по ионам металлов растворах ванн улавливания гальванических линий (табл. 1), пришли к выводу о том, что введение небольших количеств лигандов в раствор ванн улавливания серноокислых электролитов практически не скажется на общем выбросе цеха, но позволит эффек-

тивно извлекать и утилизировать металлы.

Кроме того, лиганды можно удалять из локального стока, используя зависимости свойств комплексных соединений от соотношения концентраций их составляющих и рН растворов.

Таблица 1

Варианты электролиза в растворах ванн улавливания

|              |   |  |
|--------------|---|--|
| 1<br>вариант | Сернокислые растворы на основе простых солей металлов | Низкая буферная емкость раствора, металлы выделяются с низким выходом по току, осадок хрупкий, загрязнен гидроксидами, требует переработки для утилизации    |
| 2<br>вариант | Растворы, содержащие аммиачные комплексы металлов     | Высокая буферная емкость раствора, качественные осадки металлов, которые можно утилизировать в виде анодного материала, осаждаются с высоким выходом по току |

В процессе разработки технологических схем очистки промывных вод гальванических линий сделали вывод о целесообразности использования комбинированных схем, включающих ступень электролитического извлечения 90 – 98 % выносимого из рабочего электролита количества ионов металлов и доочистку стока с использованием других физико-химических методов.

В качестве одного из вариантов предложена схема очистки промывных вод после никелирования с доочисткой стока на адсорбционном фильтре с фильтрующей загрузкой из термообработанного глинистого сырья (совместно с доц. Донским Д.Л.). Схема обеспечивает содержание ионов металлов и др. компонентов в стоке на уровне ПДК, регенерацию адсорбента в схеме очистки и полное извлечение ионов металлов в виде анодного материала.

Снижать содержание ионов металлов в системе промывных ванн, а значит снижать экологическую нагрузку на окружающую среду, – это, безусловно, нужно всем людям, но для предприятия – это лишние хлопоты и затраты, которые не окупаются.

С целью повышения экономической привлекательности мероприятий по очистке промывных вод от ионов металлов, на кафедре технической электрохимии и возникло новое направление в технологии извлечения металлов – использование операции извлечения ионов металлов в ванне улавливания для нанесения тонкого металлического слоя, который является частью рабочего покрытия.

Это самый эффективный вариант утилизации, т.к. без промежуточных

операций снижается расход анодов за счет уменьшения слоя покрытия в рабочей ванне, без затрат электроэнергии на формирование дополнительного анодного материала, в том числе и в ванне улавливания.

Конечно же, за качество такого слоя, в случае его осаждения из ванны улавливания сернокислого электролита с естественно накапливаемыми компонентами рабочего электролита, отвечать невозможно. Но, при условии модифицирования состава раствора ванны улавливания и стабилизации состава растворов системы промывных ванн, раствор ванны улавливания приближается по своим свойствам к электролиту для нанесения подслоя.

Электролиз в условиях работы с нерастворимым анодом протекает при постоянном поступлении компонентов рабочего электролита, т.е., в условиях замены анодного источника поступления ионов металлов солевым.

Для возможности стабилизации составов растворов промывных ванн разработаны программы расчета оптимальных параметров различных систем промывных ванн (совместно со студ. Коломийцем А.).

Но слой покрытия, полученный в растворе ванны улавливания, – это не просто какая-то доля всего покрытия.

Это слой, который может обладать гораздо лучшими свойствами, чем первый слой в рабочей сернокислой ванне.

Т.е., такой слой может выполнить функцию подслоя, который обычно в гальванических технологиях наносится в специально предусмотренной ванне, содержащей либо другой по типу электролит, либо разбавленный по ионам металлов рабочий электролит.

Модифицирование состава ванны улавливания введением лигандов позволяет получить разбавленный по ионам металлов комплексный электролит, из которого с большим перенапряжением выделяется металл – это обеспечивает возможность наносить с лучшим, по сравнению с рабочим электролитом, сцеплением покрытие на более электроотрицательную основу.

Так, например, разработан способ никелирования, обеспечивающий, при минимальном количестве технологических операций, хорошее сцепление покрытия с основой из алюминиевых сплавов (совместно со студ. Ляшко Т.).

В процессе анализа путей рационализации использования металлов в гальваническом цехе НПП «ХАРТРОН-ПЛАНТ» появилась необходимость утилизации различных металлов.

Совместно с аспирантом Майзелис А. их осаждали в виде чередующихся тонких слоев металлов и сплавов.

Сделали вывод о том, что покрытия, состоящие из микро- и наноразмерных слоев, гораздо менее пористые и более пластичные, чем такой же толщины однослойные, и что такого типа мультислойные покрытия перспективны для использования их в гальванотехнике.

В качестве одного из вариантов мультислойных покрытий формировали металлический ламинат Cu/(Cu-Ni) в модифицированной ванне улавливания объединенной системы промывки гальванической линии нанесения многослойных (меднение в пирофосфатном электролите, меднение в серно-кислом, никелирование) покрытий на стальные детали (совместно с аспири. Савченко В. и аспири. Майзелис А.).

Разработка получила Золотую медаль на III Международном салоне изобретений “Новое время” (г. Севастополь, 2008 г.).

В отличие от известных способов осаждения мультислойных медно-никелевых покрытий, которые уже третье десятилетие направлены на использование магнитных свойств покрытий Cu/Ni, комплексы металлов обеспечивают получение качественных слоев, отсутствие подрастворения электроотрицательных слоев при осаждении электроположительных.

Очень низкая пористость мультислойного подслоя и прочное сцепление его со стальной основой позволяет отказаться от пирофосфатной ванны для нанесения медного подслоя и снизить толщину никелевого слоя, наносимого в рабочей ванне.

Таким образом, по-видимому, впервые наноструктурное мультислойное покрытие, полученное в растворе ванны улавливания, органично вписалось в технологический процесс никелирования, обеспечив экономию ресурсов.

Эти работы заинтересовали индийских электрохимиков (рис. 1).



Рис. 1. Ответственные исполнители проекта: с.н.с. Трубникова Л.В. (НТУ «ХПИ») и д-р Мэлэфи Пушпаванам (SECRI) в лаборатории гальванопокрытий SECRI, Карайкуди, Индия.

Исследования проводились в рамках совместного украинско-индийского проекта М/256-2004 «Разработка электрохимических процессов осаждения

функциональных покрытий сплавами для жестких условий эксплуатации» (с украинской стороны руководитель проекта – проф. Байрачный Б.И., зав. каф. технической электрохимии НТУ «ХПИ», с индийской – проф. Шукла К., директор SECRI – Центрального исследовательского электрохимического института).

Результаты доложены в открытой лекции в SECRI и на международном симпозиуме “ISAEST-8” (Гоа, Индия).

Ведутся работы по электроосаждению из полилигандных электролитов композиционно-модулированных никель-цинковых покрытий (совместно с доц. Артеменко В.М. и студ. Ильяшенко Ю.), предназначенных для замены кадмиевых покрытий, металлоксидных ламинатов на основе диоксида олова (совместно с доц. Артеменко В.М. и студ. Полевик И.), допированного в растворах комплексных соединений металлов сурьмой, для процессов электроокисления загрязнений сточных вод.

Наносили защитные покрытия на партии образцов, изготовленных из спеченного магнита NdFeB (совместно с аспирантом Майзелис А.).

Определили, что мультислойное Cu/(Ni-Cu) покрытие защищает их пористую, электрохимически неоднородную поверхность от коррозии более надежно, чем Zn, покрытие сплавами Zn-Ni и Cu-Ni, двухслойное Cu-Ni, трехслойное Ni-Cu-Ni и др.

Кроме того, оказалось, что мультислойное покрытие Cu/(Ni-Cu), осажденное из полилигандного электролита, обладает микротвердостью, значительно превышающей микротвердость никелевых покрытий.

Это позволяет наносить мультислойное покрытие на магниты NdFeB, предназначенные для эксплуатации в условиях повышенных механических нагрузок.

По сравнению с известными многооперационными способами нанесения защитных покрытий на магниты, используемыми, например, японской фирмой “Honda”, предложенный процесс позволяет экономить металлы, воду и электроэнергию.

К работе привлекались не только аспиранты и студенты, исследовательские работы которых отмечены дипломами победителей на всеукраинских выставках и конкурсах научно-исследовательских работ (рис. 2), но и школьники, члены Малой академии наук Украины.

За 7 лет работы с членами МАН получено 9 патентов Украины, опубликовано 15 статей, материалов 17 докладов на конференциях, в том числе на

11 международных.

Они стали победителями областных (11 дипломов 1 степени) и республиканских (8 дипломов 1 – 2 степени) конкурсов-защит МАН Украины.



Рис. 2. Студ. Майзелис А. (научный руководитель – проф. Байрачный Б.И.) рассказывает Министру образования и науки Украины И.А. Вакарчуку о своей работе (1 диплом на Всеукраинской выставке НИР студентов, Киев, 2008 г.).

Преимущества комплексных электролитов, обеспечивающих лучшее качество покрытий, очевидны.

Однако очевидны и такие недостатки комплексных электролитов, как более высокая стоимость электролитов, необходимость более внимательно относиться как к основному технологическому процессу, так и к процессам очистки сточных вод, содержащих комплексные соединения.

Поэтому целесообразность их использования должна оцениваться в каждом конкретном случае.

У нас в стране было производство, для которого нужны были функциональные покрытия и которое способно было эксплуатировать комплексные электролиты.

Надеемся, что такое производство будет, что специалисты захотят получать покрытия с лучшими функциональными свойствами, а не только блестящие покрытия, и что будет небезразлично, сколько времени прослужит это покрытие и куда попадет вынесенный из рабочего электролита в систему промывных ванн металл.

*Поступила в редколлегию 31.05.10*