



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2026-2-61-66>
УДК 621.778

Поступила 05.03.2026
Received 05.03.2026

ПОДБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФИЛЬТРОВАНИЯ РАСТВОРА БРОНЗИРОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БОРТОВОЙ БРОНЗИРОВАННОЙ ПРОВОЛОКИ

Т. В. МАРТЫНЮК, В. С. МУЗЫЧЕНКО, В. Н. МЕЛЬНИКОВА, Н. Н. ПАУТОВА, Д. М. МОРОЗ,
ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл.,
Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: tex.mic@bmz.gomel.by

В производстве проволоки для бортовых колец шин широко применяется высокопроизводительный химический способ нанесения бронзового покрытия, заключающийся в кратковременном погружении стальной проволоки в раствор на основе сульфатов двухвалентного олова и меди в присутствии серной кислоты. Недостатком использования подобных растворов является окисление олова до четырехвалентного с последующим гидролизом и образованием устойчивой дисперсии метаоловянной кислоты. Избыток метаоловянной кислоты снижает стабильность характеристик раствора бронзирования и бронзового покрытия проволоки, увеличивая в конечном итоге издержки производства из-за необходимости остановок промышленных агрегатов по производству бортовой бронзированной проволоки для чистки и замены раствора. Эффективным способом очистки технологических растворов бронзирования от дисперсии метаоловянной кислоты является фильтрация. В настоящей работе на основании опытных данных о размерах дисперсных частиц и с учетом характеристик фильтр-пресса был подобран оптимальный импортзамещающий материал фильтровального полотна. Его применение позволило снизить производственные издержки за счет увеличения продолжительности работы раствора бронзирования до полной замены.

Ключевые слова. Раствор бронзирования, окисление олова, метаоловянная кислота, фильтрация, фильтр-пресс, фильтровальный картон.

Для цитирования. Мартынюк, Т. В. Подбор материалов для фильтрации раствора бронзирования при производстве бортовой бронзированной проволоки / Т. В. Мартынюк, В. С. Музыченко, В. Н. Мельникова, Н. Н. Паутова, Д. М. Мороз // Литье и металлургия. 2026. № 2. С. 61–66. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2026-2-61-66>.

SELECTION OF MATERIALS FOR BRONZING SOLUTION FILTERING IN THE PRODUCTION OF BRONZED BEAD WIRE

T. V. MARTYNYUK, V. S. MUZYCHENKO, V. N. MELNIKOVA, N. N. PAUTOVA, D. M. MOROZ,
OJSC “BSW – Management Company of Holding “BMC”, Zhlobin, Gomel Region, Belarus,
37, Promyshlennaya str. E-mail: tex.mic@bmz.gomel.by

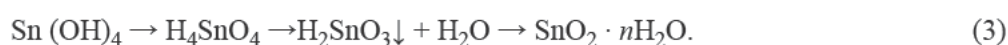
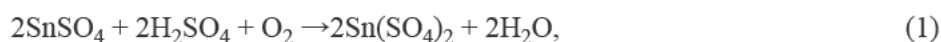
In the production of wire for tire bead rings, a high-performance chemical method of applying bronze coating is widely used, which consists of briefly immersing steel wire in a solution based on bivalent tin and copper sulfates in the presence of sulfuric acid. The disadvantage of using such solutions is the oxidation of tin to tetravalent tin, followed by hydrolysis and formation of a stable dispersion of metastannic acid. Excess of metastannic acid affects stability characteristics of bronzing solution and bronze coating of the wire, ultimately increasing production cost, due to necessity to stop industrial units producing bronze-coated bead wire for cleaning and replacement of the solution. An effective method for cleaning bronzing process solutions from the dispersion of metastannic acid is filtration. Within the framework of this study, based on experimental data on the sizes of dispersed particles and taking into account characteristics of the filter press, an optimal import-substituting material for filter cloth was selected. Use of mentioned material has made it possible to reduce production costs by increasing service life of the bronzing solution until complete replacement.

Keywords. Bronzing solution, oxidation of tin, metastannic acid, filtering, filter press, filter board.

For citation. Martynuk T. V., Muzychenko V. S., Melnikova V. N., Pautova N. N., Moroz D. M. Selection of materials for bronzing solution filtering in the production of bronzed bead wire. Foundry production and metallurgy, 2026, no. 2, pp. 61–66. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2026-2-61-66>.

Для усиления бортовой части конструкция автомобильных шин используется стальная проволока с бронзовым покрытием, обеспечивающая посадку шин на обод колеса. Бронзовое покрытие повышает надежность конструкции за счет сцепления (адгезии) проволоки с резиной после вулканизации.

Известные технологии производства бортовой проволоки включают в себя химические и электрохимические способы нанесения бронзового покрытия из электролитов различного состава. В настоящее время наибольшее распространение получил химический способ бронзирования, отличающийся простотой и высокой производительностью. Он заключается в следующем: совместное соосаждение меди и олова при кратковременном погружении стальной проволоки в водный раствор бронзирования на основе сульфатов двухвалентного олова и меди в присутствии серной кислоты. Эксплуатация данных растворов сопровождается постепенным окислением катионов олова под действием растворенного кислорода до четырехвалентного состояния с последующим гидролизом, в результате которого образуется дисперсия метаоловянной кислоты, приводящая к снижению его устойчивого состояния, помутнению раствора и выпадению в нем осадка белого цвета. Поэтапно процесс окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} представлен ниже:



Конечным продуктом этих реакций является нерастворимая в серной кислоте α -оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образующая устойчивую дисперсию белого цвета, проявляющуюся визуально как помутнение раствора (рис. 1).

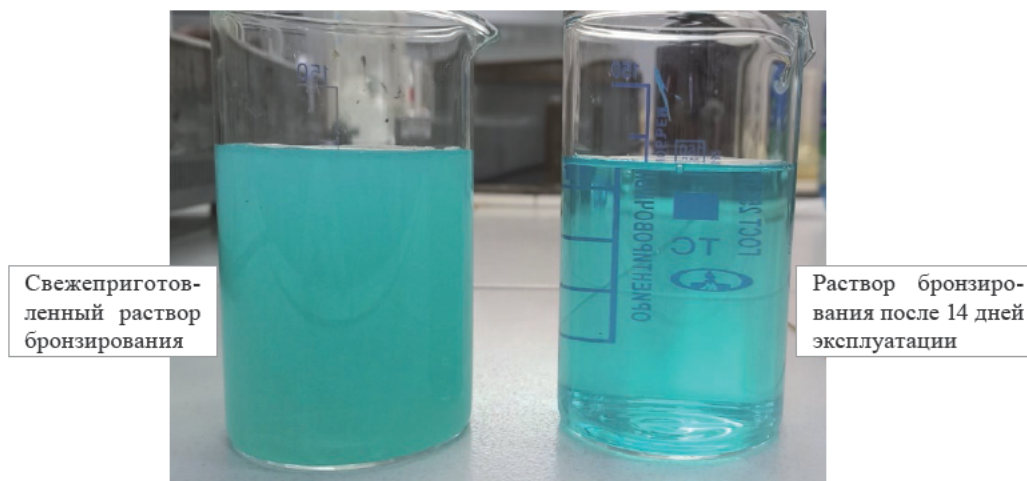


Рис. 1. Раствор бронзирования

При этом, с одной стороны, уменьшается эффективная концентрация олова в растворе (т.е. снижается стабильность технологических характеристик раствора бронзирования из-за изменения состава бронзового покрытия проволоки), а с другой – попадая на поверхность проволоки, дисперсные частицы ухудшают функциональные характеристики покрытия. Вследствие высокой устойчивости водная дисперсия метаоловянной кислоты почти не поддается очистке методами седиментации (осаждения) [1]. В конечном итоге избыточное накопление метаоловянной кислоты повышает издержки производства бортовой бронзированной проволоки из-за необходимости частых остановок для чистки гальванических агрегатов и замены растворов бронзирования.

С целью увеличения продолжительности эффективной работы промышленных агрегатов по производству бортовой проволоки их оснащают системами непрерывной очистки растворов бронзирования, выбор которых определяется физическими характеристиками водной дисперсии. В связи с этим была проведена работа по определению состава и размера частиц в образце осадка, накопленного в растворе бронзирования в процессе его эксплуатации. Так как осадок находился в коллоидном состоянии, то для проведения исследований он был высушен и протерт в порошок.

Исследования осадка проводили в два этапа.

1-й этап. Рентгенофазовые исследования состава осадка бронзирования выполняли на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA в конфигурации параллельного пучка (параболическое зеркало – параллельный коллиматор). На рис. 2 показана дифрактограмма образца осадка в сравнении с эталонными дифрактограммами оксидных фаз олова, меди и железа.

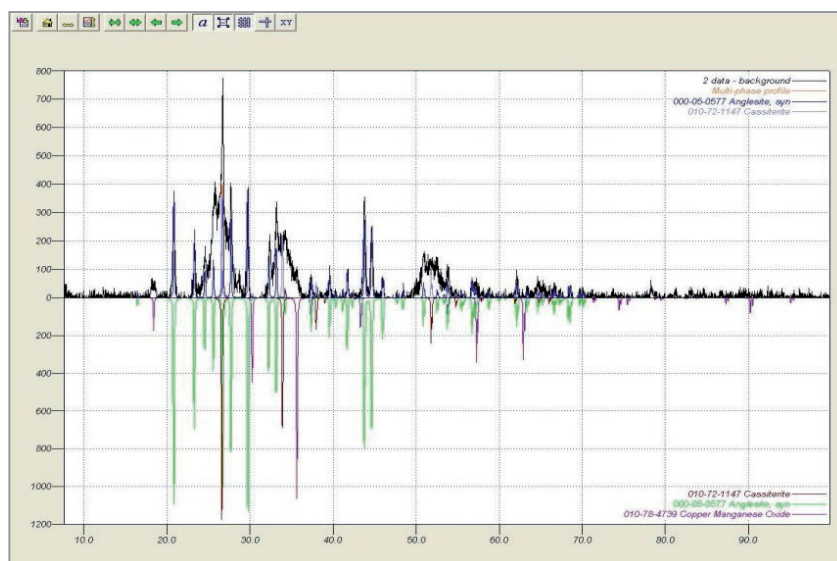
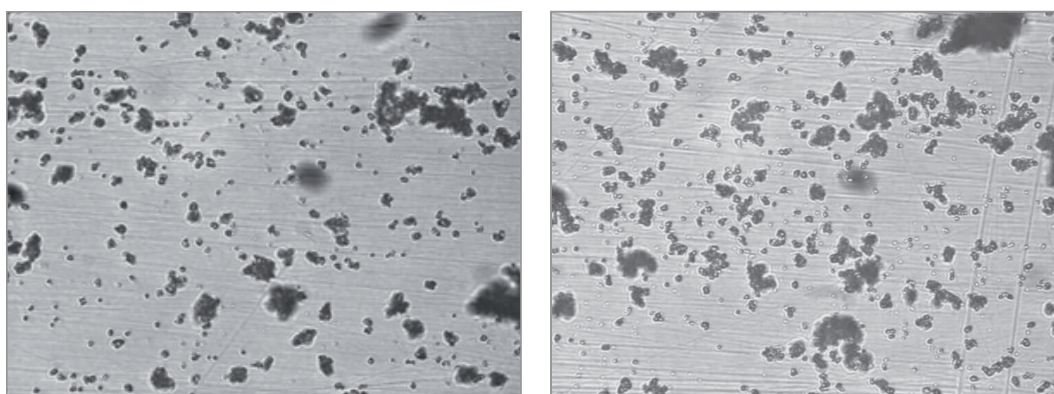


Рис. 2. Дифрактограмма образца

В результате расшифровки дифрактограммы исследованного образца было выявлено, что фаза SnO_2 составляет 49,8% объема осадка, что подтверждает приведенный выше (формулы (1) – (3)) механизм окисления Sn^{2+} . Также были обнаружены незначительные следы оксидной формы меди и железа.

2-й этап. Определение размера частиц осадка. Изображения, полученные с использованием металлографического микроскопа LEICA DM LM (рис. 3), были обработаны с помощью программного обеспечения для материаловедения Leica Materials Workstation.



а б
Рис. 3. Высушенный осадок ванны бронзирования. $\times 640$

Согласно результатам измерений, основной объем (около 82,6%) дисперсной фазы занимают частицы размерами 0,5–1,0 мкм, а их максимальный размер составляет 1,6 мкм.

В промышленности для очистки технологических растворов от дисперсных примесей наибольшее распространение получили технологии фильтрования. Фильтрование (от лат. *filtrum* – войлок) – гидромеханический процесс разделения неоднородных сред (например, суспензия, пыль) путем пропуска их через пористую перегородку (фильтрующая перегородка), задерживающая дисперсную фазу (твердые частицы) и пропускающую дисперсную среду (жидкость, газ) [2]. Движущая сила процесса – разность давлений. В зависимости от организации разности давления различают:

1. Гидростатическое фильтрование (под действием массы среды над фильтрующей перегородкой). Основной и наиболее распространенный метод фильтрования известен как гравитационное фильтрование.

Процесс фильтрования базируется на силе тяжести, которая протягивает жидкость или газ через фильтрующую среду. Фильтрующим материалом служит ткань, бумага или гранулированный материал. Этот метод недорог и прост в эксплуатации, но скорость фильтрования низкая и не подходит для применений, требующих удаления высокочистых или мелких частиц.

2. Фильтрация под давлением (создание избыточного давления над фильтрующей перегородкой, аппарат – друк – фильтр, фильтр – пресс). Применение давления используется для продавливания жидкости или газа через фильтрующий материал в процессе фильтрации под давлением.

Фильтрация под давлением удовлетворяет промышленные потребности, обеспечивая высокую скорость фильтрации.

Промышленно-применяемые фильтры в зависимости от условий эксплуатации могут быть выполнены в виде фильтр-прессов, фильтр-картриджей или мембранных фильтров. Данный метод обеспечивает более высокую скорость фильтрации и улучшает контроль параметров, однако требует более высоких эксплуатационных расходов, чем гравитационное фильтрация.

3. Вакуумное фильтрация. Использование вакуумных насосов при фильтрации под давлением делает возможным вакуумное фильтрация. Метод применяется в случаях, когда требуется высокая скорость фильтрации и вещество должно пройти через фильтрующую среду. Метод фильтрации быстрый и эффективный, хотя для него требуется вакуумный насос и дополнительное оборудование.

4. Центробежное фильтрация (увеличение массы среды над фильтрующей перегородкой за счет центробежных сил, аппарат – центрифуга). Вращающийся барабан или конический сосуд удерживает смесь, которая подвергается воздействию центробежной силы, она отталкивает более тяжелые твердые частицы к стенкам, одновременно позволяя жидкости или газу проходить через фильтрующий материал.

Метод фильтрации обеспечивает быстрые результаты, достигая эффективного разделения твердых веществ и жидких или газообразных, но при более высоких эксплуатационных расходах [2,3].

Для очистки раствора бронзирования от дисперсии метаоловянной кислоты используют фильтр-пресс, представляющий собой оборудование периодического действия, предназначенное для разделения под давлением жидких неоднородных систем (суспензий, пульп) на жидкую фазу (фильтрат) и твердую фазу (осадок, кек) путем пропускания фильтруемого раствора под давлением через фильтрующий элемент.

Его пластинчатая конструкция обеспечивает высокую производительность за счет большой площади поверхности фильтровального материала (рис. 4, 5).



Рис. 4. Пластинчатый фильтр-пресс

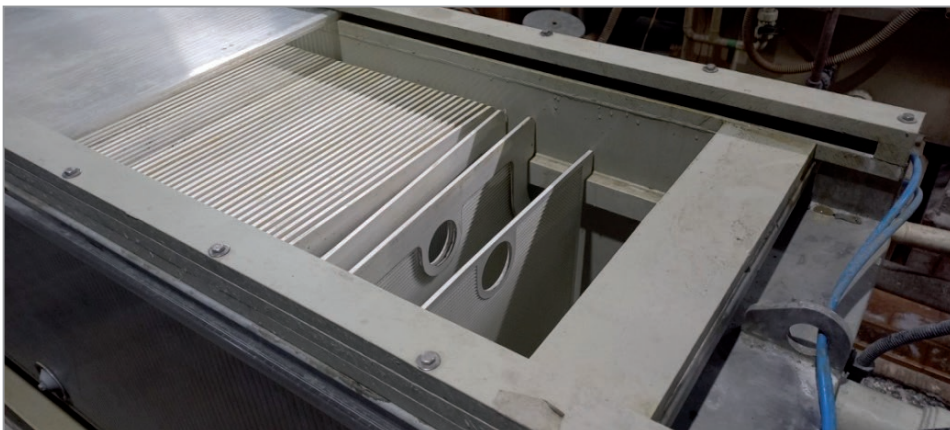


Рис. 5. Пластинчатый фильтр-пресс. Вид сверху

Основные рабочие элементы фильтр-пресса – плиты, рамы и фильтровальный материал. Фильтруемый раствор бронзирования закачивают под давлением внутрь рабочей камеры и прессуют: плотно сжимают плиты гидравлическим затвором.

Жидкость свободно проходит сквозь фильтровальный материал. Образующийся фильтрат по трубам подается обратно в технологическую ванну. Твердый уплотненный осадок (фильтрационная корка) остается внутри, на фильтровальном материале.

Так как наибольший объем дисперсии метаоловянной кислоты занимают частицы с линейными размерами 0,5–1,0 мкм (при максимальном размере 1,6 мкм), для их эффективного удаления достаточно использования микрофильтра из волокнистого материала (такого, как картон [4]), размер пор которого способен обеспечить отделение от раствора бронзирования основного объема дисперсии метаоловянной кислоты.

Специалисты ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» (далее – предприятие) проанализировали возможность применения различных типов микрофильтровальных материалов исходя из их технических характеристик, доступности на рынке и с учетом экономической целесообразности, при этом приоритет был отдан известным, зарекомендовавшим себя в промышленном производстве импортозамещающим материалам. Анализ показал, что данным требованиям отвечает фильтровальный картон ГОСТ 12290-89, применяемый для очистки (осветления) жидкостей в пищевой промышленности.

Предварительный выбор марок фильтровального картона по ГОСТ 12290-89 был сделан исходя из информации о характеристиках дисперсии метаоловянной кислоты с учетом конструкции и ожидаемой производительности фильтр-пресса (объема фильтруемого осадка или кека) и других параметров. Для проведения опытно-промышленных испытаний производителем был рекомендован фильтровальный картон по ГОСТ 12290-89 двух марок: Т и КФО-1 (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Показатели качества фильтровального картона различных марок по ГОСТ 12290-89 [5]

Наименование показателя	Норма для картона марки											
	Т	КТФ-П		КФО-1		КФ		КФМ		КФШ-П	КФО-2	
		высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт		высший сорт	первый сорт
Толщина, мм	2,0–2,4	2,5–2,8	2,3–2,7	2,3–2,7	2,2–2,7	2,7–3,2	2,6–3,2	2,8–3,3	2,7–3,3	1,8–2,2	2,7–3,2	2,6–3,2
Масса картона, площадью 1 м ² , г, не менее	800	1100	1000	750	700	1100	1000	1000	900	900	1000	900
Абсолютное сопротивление продавливанию*, кПа (кгс/см ²), не менее: в сухом состоянии во влажном состоянии	200 (2,0) –	– 40 (0,4)	– 30 (0,3)	– 40 (0,4)	– 30 (0,3)	– 40 (0,4)	– 30 (0,3)	– 40 (0,4)	– 40 (0,4)	– 30 (0,3)	– 40 (0,4)	– 30 (0,3)
Скорость прохождения воды, дм ³ /мин × м ² , не менее	–	80	80	150	100	37	37	37	30	85	20	20
Коэффициент проницаемости латексных частиц, %, не более, размером, мкм: (1,00 ± 0,10) (0,45 ± 0,05) (0,15 ± 0,02)	0	0	10	0	10	0	10	0	10	0	0	10
Влажность, %, не более	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

* Сопротивление продавливанию бумаги или картона является одним из основных показателей прочности бумаги. Это способность бумаги или картона выдерживать максимальное нарастающее гидравлическое давление, действующее через резиновую диафрагму на поверхность одной стороны испытуемого образца бумаги.

Испытание фильтровального картона марки Т

При запуске агрегата бронзирования в фильтр-пресс было загружено 160 листов фильтровального картона марки Т. В течение 19 сут раствор бронзирования оставался прозрачным, без визуального обнаружения дисперсии метаоловянной кислоты (четырёхвалентного олова Sn⁴⁺).

Концентрация компонентов раствора бронзирования и химические испытания бортовой бронзированной проволоки находились в пределах требований нормативной документации. Помутнение раствора бронзирования было отмечено на 20-е сутки работы.

Испытание фильтровального картона марки КФО-1

При запуске агрегата бронзирования в фильтр-пресс было загружено 160 листов фильтровального картона марки КФО-1. В течение 7 сут раствор бронзирования оставался прозрачным, без визуального обнаружения дисперсии метаоловянной кислоты (четырёхвалентного олова Sn⁴⁺).

Концентрация компонентов раствора бронзирования и химические испытания бортовой бронзированной проволоки находились в пределах требований технической документации. Помутнение раствора бронзирования было отмечено на 8-е сутки работы.

В процессе нанесения бронзового покрытия проводили химический анализ как самого раствора бронзирования, так и бортовой бронзированной проволоки. Результаты химического анализа раствора бронзирования и бортовой проволоки приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Результаты химического анализа раствора бронзирования и бортовой проволоки

Фильтрование	Внешний вид бронзового раствора	Содержание основных компонентов раствора бронзирования	Состав бронзового покрытия на проволоке
Без фильтрования раствора бронзирования	Мутный	Нестабильное, с отклонениями	В пределах требований технической документации
С использованием фильтровального картона марки Т	Прозрачный	В пределах требований технической документации	В пределах требований технической документации
С использованием фильтровального картона марки КФО-1	Прозрачный	В пределах требований технической документации	В пределах требований технической документации

Выводы

В условиях предприятия проведена исследовательская работа по подбору материала для непрерывного фильтрования раствора бронзирования в пластинчатом фильтр-прессе, по результатам которой:

- Подобран эффективный и доступный импортозамещающий фильтровальный материал от отечественного производителя: фильтровальный картон марки Т по ГОСТ 12290-89. Определены сроки эксплуатации и нормативные параметры использования данного материала.
- Достигнуто повышение стабильности характеристик растворов бронзирования и покрытия бронзированной проволоки за счет эффективного удаления дисперсии метаоловянной кислоты.
- Увеличена продолжительность непрерывной работы гальванических агрегатов по производству бортовой проволоки и, как следствие, снижены производственные издержки, связанные с остановками на чистку и замену растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Совершенствование процесса электроосаждения олова из кислых электролитов / Е. В. Аверин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – № 9. – С. 61–63.
2. Большая российская энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bigenc.ru> (дата доступа: 16.09.2025).
3. Леонтьев, Н. Е. Основы теории фильтрации: учеб. пособие / Н. Е. Леонтьев. – М.: МАКС Пресс, 2017. – 88 с.
4. Бейкер, Р. Микрофильтрация в мембранных технологиях и их применение / Р. Бейкер. – Калифорния: John Wiley & Sons Ltd, 2012. – 303 с.

REFERENCES

1. Averin E. V., Smirnov K. N., Grigoryan N. S., Kharlamov V. I. Sovershenstvovanie processa elektroosazhdeniya olova iz kislykh elektrolitov [Improvement of the process of tin electrodeposition from acidic electrolytes]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2007, no. 9, pp. 61–63.
2. *Bol'shaya russijskaya enciklopediya* [The Great Russian Encyclopedia] [Electronic resource]. Access mode: <http://www.bigenc.ru> (accessed 16.09.2025).
3. Leontiev N. E. *Osnovy teorii fil'tracii: ucheb. posobie* [Fundamentals of Filtration Theory: Textbook]. Moscow, MAKS Press Publ., 2017, 88 p.
4. Baker R. *Mikrofil'traciya v membrannykh tekhnologiyah i ih primenenie* [Microfiltration in Membrane Technologies and Applications]. California, John Wiley & Sons Ltd, 2012, 303 p.