ISSN 2071-2464

Мир гальваники

российское издание по мировой гальванотехнике и альтернативным методам

1 (35) 2017 март

АСК-РЕНТГЕН
KRAFT POWERCON
GW
www.galvanicworld.com

В НОМЕРЕ:

НОВОСТИ ОТРАСЛИ

4 **События**
Выставки
Мероприятия

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ

6 **Из опыта применения электрохимических модулей в процессах регенерации и очистки хромсодержащих растворов**

Большанина С.Б.,
Сердюк В.А.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

12 **Ультразвуковая технология выводит режущие инструменты на новый уровень**

Статья из журнала: Products Finishing, под редакцией Криса Феликса, старшего редактора из компании Production Machining

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

15 **Окончательная отделка поверхностей в аэрокосмической промышленности**

Автор: Кит Эйдшун,
Статья из журнала: Products Finishing

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

18 **Бесточная гальванохимическая обработка деталей с минимальными затратами времени, площадей, энергоресурсов и химикатов**

Алексеев А.Н.

27 **Современные выпрямители малой мощности**

Логинов Д.В.,
Ананченко В.В.

31 **Новейшие разработки в окончательной отделке при массовом производстве**

Бернард Керчбаум из компании Rosler Metal Finishing USA, L.L.C.
Статья из журнала: Products Finishing.

ИСПЫТАНИЯ И КОНТРОЛЬ

36 **Улучшенный контроль цинк-никелевых сплавов,полученных из щелочных электролитов**

Марк Шарио, Майкл Лю, Рик Ливингстон, Лоуренс Сигер, Лаура Бонни из компании Columbia Chemical
Статья из журнала: Products Finishing

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

42 **Финишная отделка жидкими красками без проблем**

Под редакцией Ханны Кумбс, помощника редактора Products Finishing
Статья из журнала: Products Finishing

ЭКОЛОГИЯ

46 **Электродиализ сточных вод процессов аммиакатного цинкования**

Шишкина С.В.,
Желонкина Е.А.,
Михайлова И.Ю.,
Гараева К.А.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ ЧТО...

52 **Олово**

Из опыта применения электрохимических модулей в процессах регенерации и очистки хромсодержащих растворов

С целью снижения стоимости и повышения качества очистки сточных вод и возврата в производство соединений шестивалентного хрома – применен способ регенерации хромсодержащих растворов с использованием электрохимических модулей МЭХ$_К$ и МЭХ$_А$. Исследована возможность применения их при электрохимической очистке хромсодержащих гальванических стоков. Определены оптимальные режимы работы модуля. Проведены лабораторно-промышленные испытания аппаратов и исследованы продукты, образующиеся в катодной и анодной камерах.

Большанина С.Б., Сердюк В.А.
Сумской государственный университет
ПАО «Сумский завод насосного и энергетического машиностроения «Насосэнергомаш»

ВВЕДЕНИЕ

Хромсодержащие отходы гальванических производств относятся к 1-3 классам опасности. Как сильный окислитель, даже при кратковременном воздействии, хром вызывает тяжелые поражения кожи. Соединения хрома представляют серьезную опасность для поверхностных и грунтовых вод, обладают токсическими свойствами, оказывают мутагенное и канцерогенное действие на живые организмы. Соединения Cr(III) вызывают дерматиты, Cr(VI) — онкологические заболевания. Высокая агрессивность растворов на основе шестивалентного хрома в сточных водах создает экологическую опасность и требует значительных усилий для их нейтрализации перед сбрасыванием в отстойники. Накопившийся в отстойниках шлам, требует дальнейшей утилизации. При этом в отстойники сбрасывается ценный компонент - шестивалентный хром, необходимый для процессов осветления и пассивирования на гальваническом участке. Поэтому особый интерес представляют способы рекуперации хромсодержащих растворов, уменьшение их сбросов и их вторичное использование в технологических операциях. Наиболее рациональным считается способ, основанный на избирательном извлечении ценного компонента методом мембранного электролиза. Этот метод применяется для регенерации ценных компонентов из высококонцентрированных сточных вод, образующихся из ванн пассивирования, осветления, а также из ванн улавливания хромсодержащих растворов и др. В результате удаления из этих стоков катионов металлов или анионов кислот можно получить растворы, содержащие шестивалентный хром без примесей, и снова их использовать в производстве. При этом в сточные воды не поступают загрязняющие вещества, не требуется их нейтрализация, осаждение и так далее.[1-2].

В литературе и в научных публикациях процессы мембранного электролиза активно и широко обсуждаются. Погружные электрохимические модули (ПЭМ) находят свое применение в ваннах пассивирования и осветления, в ваннах улавливания и промывки. Особенность процессов, протекающих в этих аппаратах, заключается в том, что разделение компонентов идет с помощью анионитовых и катионитовых мембран, в составе электролитического модуля. Регенерация осуществляется в электролизерах периодического действия с ионообменными мембранами известных марок (МК-40, МА – 40). В качестве католита и анолита используют растворы ванн промывки или растворы серной кислоты в зависимости от типа электролизера и цели процесса. Электролиз проводят с использованием анодов и катодов, изготовленных из различных материалов (платинированый титан, свинец, сталь и др.). [3-6]

Учитывая разнообразие предлагаемых моделей как по материалам, так и по конструкционным особенностям, авторы статьи взяли за основу принципы работы известных моделей модулей, но с некоторыми изменениями, связанными с экономическими и местными возможностями производства. В данной работе рассматриваются пути применения мембранного электролиза на гальваническом участке предприятия, где для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий, применяются растворы пассивирования и осветления, содержащие соединения шестивалентного хрома. В таких растворах в результате длительной эксплуатации Cr^{6+} из хромат CrO_4^{2-} и дихромат $Cr_2O_7^{2-}$ ионов восстанавливается до Cr^{3+}, а обрабатываемые цинковое или кадмиевое покрытия частично растворяются. В результате в растворах накапливаются ионы трехвалентного хрома и растворяющегося металла, в соответствии с уравнениями реакций (1) и (2):

$$3Zn + 2CrO_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Cr^{3+} + 8H_2O \quad (1)$$

$$3Cd + Cr_2O7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Cd^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (2)$$

Накопившиеся ионы металлов и трехвалентного хрома и одновременное с этим понижение кислотности, делает данные растворы не пригодными для эксплуатации. В тоже время в ваннах промывки и улавливания после операций пассивирования и осветления накапливаются хромат- CrO_4^{2-} и дихромат- $Cr_2O_7^{2-}$ ионы. Для улучшения качества промывки и снижения их концентрации проводится разбавление и частичный сброс на станцию очистки промывочных вод, загрязненных соединениями шестивалентного хрома.

Таким образом, на гальваническом участке, где используют растворы шестивалентного хрома, существует два направления применения мембранного электролиза:

1. Регенерация растворов пассивирования и осветления, что позволит увеличить срок их эксплуатации.

2. Извлечение ионов шестивалентного хрома из ванн промывки и улавливания, что обеспечит снижение экологических рисков производства.

Исходя из обозначенных проблем, можно предположить и пути их решения.

• С целью возврата в производство ценного компонента (шестивалентного хрома) предлагается регенерировать хромсодержащие растворы ванн пассивирования и осветления с помощью **катионного** электрохимического модуля.

• С целью уменьшения количества стоков и повышения качества очистки сточных вод от ванн промывки, содержащих хромат- и дихромат- ионы, предлагается использование **анионного** электрохимического модуля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Регенерация растворов пассивирования. МЭХк (модуль электрохимический катионный)

Для повышения эффективности регенерации хромсодержащих технологических растворов была изготовлена установка – МЭХк (модуль электрохимический катионный), состоящая из электролизера (**рисунки 1, 2**), разделенного катионообменной мембраной на внешний анод, погруженный в технологическую ванну пассивирования и катодную камеру, с размещенным в ней катодом, подключенными к источнику постоянного тока. Материалом анода служил свинец С2, а катод был выполнен из титана. Анодная камера - это непосредственно ванна пассивирования или осветления, т.е. регенерируемый хромсодержащий раствор, а катодная камера заполнялась католитом – 1% раствором серной кислоты. Электролиз проводили при плотности тока d_A 5-10 А/дм^2. Катионообменную мембрану RALEX®CM-PES 11-66 устанавливали таким образом, чтобы она образовывала одну из стенок катодной камеры со стороны анода. Вплотную к мембране со стороны анода прикрепляли фильтровальную ткань. Наличие фильтровальной ткани препятствовало быстрому засорению мембраны [7]. Для предотвращения подтекания по периметру прикрепления мембраны к катодной камере проводили герметическую обработку герметиком (Герметик силиконовый универсальный BauGut). Также, для повышения герметичности, по периметру края мембраны между мембраной и фильтровальным полотном закрепляли тонкую резиновую прокладку. Основные конструкционные характеристики модуля приведены в **таблице 1.**

При пропускании электрического тока в катодной камере и вблизи анода происходят процессы связанные с окислением и восстановлением имеющихся ионов. В ванне хроматирования ионы Cr^{3+} окисляются на аноде в соответствии со схемой процесса (3):

$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На **рисунке 3** представлена диаграмма, на которой показана эффективность работы МЭХк по окислению ионов трехвалентного хрома в дихромат-ион. Согласно схеме реакции (3), в ванну возвращается дихромат – ион и тем самым происходит регенерация раствора. Для сравнения работы аппарата в разные периоды времени его эксплуатации оценивалась эффективность окисления ионов Cr^{3+} в Cr^{6+} по увеличению содержания ионов Cr^{6+} (г/час) в ванне хроматирования объемом 150 л.

Таким образом, установлено, что эффективность работы модуля в его окончательной конструкции достаточно высокая. За час работы модуля в ванну пассивирования возвращается более 50 г соединений шестивалентного хрома.

Одновременно с процессами регенерации дихромат-ионов, которое происходит на аноде, катионы примесных металлов через фильтровальное полотно и катио-

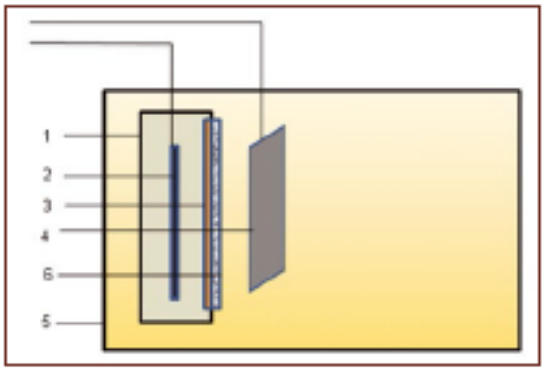

Рисунок 1. Схема мембранного электролизера с внешним анодом. 1 – корпус МЭХк; 2 – внутренний электрод - катод; 3 – катионообменная мембрана; 4 – внешний электрод - анод; 5 – ванна с рабочим раствором; 6 – фильтровальное полотно.

Рисунок 2. Внешний вид аппарата. Фронтальный вид катодной камеры (вид со стороны фильтра).

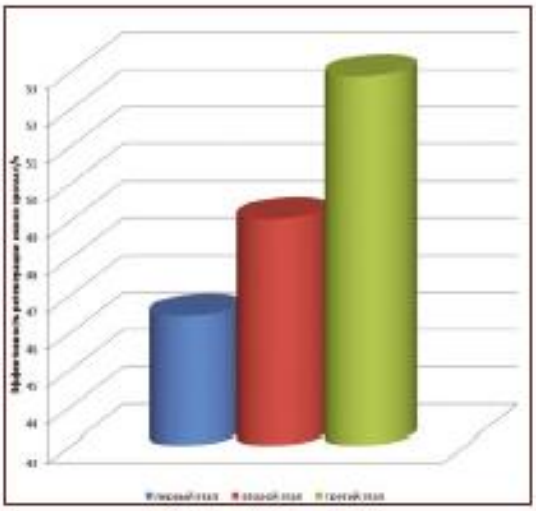

Рисунок 3. Эффективность работы МЭХК на разных этапах: 1, 2, 3 – этапы испытательных работ в заводской ванне хроматирования объемом 150 л.

нообменную мембрану мигрируют в катодную камеру:

Zn^{2+} перенос через мембрану в катодную → Zn^{2+}

Cd^{2+} перенос через мембрану в катодную → Cd^{2+}

В катодной камере эти ионы восстанавливаются до металлов либо, как показал рентгенофазовый анализ (**рисунок 4**), образовывают в растворе католита малорастворимые соединения – карбонаты, оксиды [8].

Среди соединений в осадке катодной камеры присутствует металл кадмий и карбонаты кадмия $CdCO_3$, небольшое содержание смешанного оксида железа Fe_3O_4, а также незначительное (менее 3%) содержание песка и аморфных примесей.

За 18 часов работы модуля из ванны пассивирования объемом 150 л было удалено более 20 г примесей (**рисунок 5**).

Процессы катодного восстановления, которые протекают в МЭХк, позволяют очищать с большой эффективностью ванны пассивирования и осветления от примесных металлов, что положительно влияет на качество получаемых покрытий.

2. Извлечение хромат и дихромат-ионов из промывных вод. МЭХА (модуль электрохимический анионный)

С целью извлечения хромат и дихромат ионов из промывных вод, нами был изготовлен модуль МЭХА, в основу работы которого положен тот же принцип мембранного электролиза, но с анионообменной мембраной (RALEX® AM(H)-PES).

Предлагаемая установка содержала электролизер, разделенный анионообменной мембраной на внешний катод (титан) и анодную камеру, в которую заливался раствор анолита, с размещенным в ней свинцовым анодом. Использование свинца в качестве материала анода давно и успешно применяется в промышленных цепях в кислых и хроматных растворах. Устойчивость свинцового анода в таких средах обусловлена присутствием на его поверхности пленки диоксида свинца, обладающей хорошей проводимостью и высокой химической стойкостью [9]. Однако, следует отметить, что в разбавленной (2%) серной кислоте наш свинцовый анод достаточно быстро разрушался. Поэтому, в качестве анолита, нами был использован раствор ванны промывки, разбавленный в 2 раза водой с добавлением 1% серной кислоты для улучшения электропроводности. Но и в таком растворе аноды подвергались частичному разрушению. Поэтому нами был приобретен свинцово-сурмянистый материал для анода (ССу-3). Как показали наблюдения данный анод в указанной среде проявлял хорошую проводимость и сохранял устойчивость к окислению длительное время.

В модуле МЭХА были внесены некоторые изменения по сравнению с модулем МЭХК. Для увеличения площади мембран в корпусе модуля вырезали два окна, в которых установили две анионообменные мембраны. Размеры окна и мембраны значительно увеличены. Сам модуль был установлен в связке с катодным модулем и работал синхронно в одной цепи. Данная конструкция отвечает трехкамерной модели и в процесс электролиза включаются две мембраны. При этом в анодную камеру переходят хромат- и дихромат-ионы, а в катодную через катионитовую мембрану эквивалентное количество ионов водорода и присутствующих в промывных водах ионов тяжелых металлов. Для предотвращения подтекания, также как и в МЭХК, по периметру прикрепления мембраны к камере проводили обработку герметиками.

Принципиальная схема мембранного электролизера

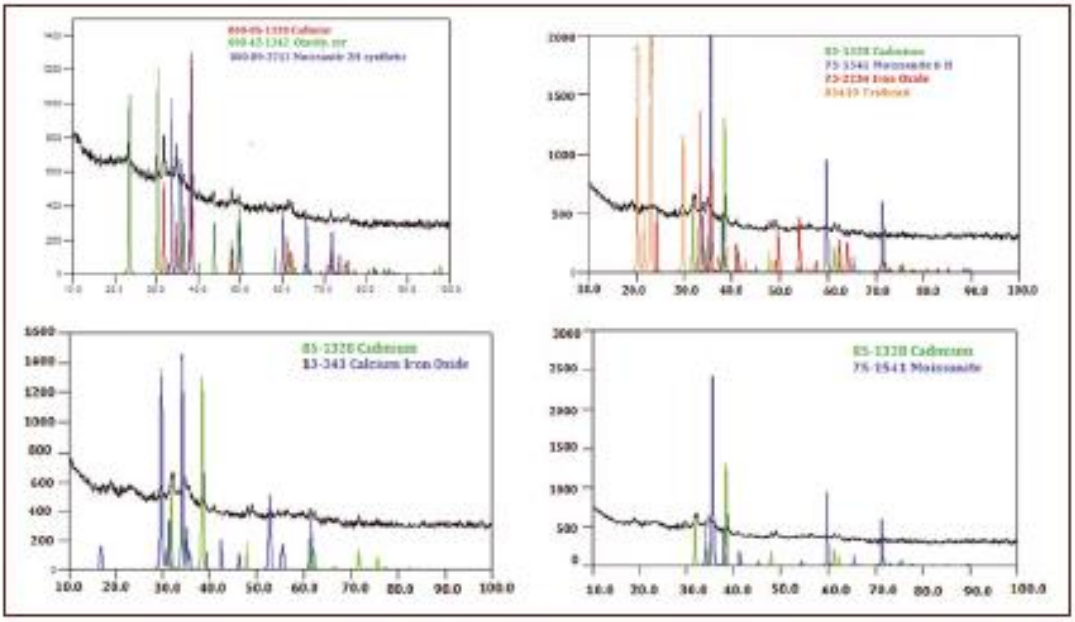

Рисунок 4. Рентгенофазовый анализ образцов осадка шлама из катодной камеры

МЭХ$_А$ показана на **рисунке 6**, внешний вид реального аппарата, в условиях производственной линии представлен на **рисинке 7.**

Изменение содержания в промывной ванне ионов хрома Cr^{6+} (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$)

Анализируя содержание наиболее токсичного и лимитируемого по СанПиН ионов шестивалентного хрома в ванне промывки, можно заметить следующую тенденцию: в начале проведения эксперимента в момент установки модуля МЭХ$_А$ содержание ионов шестивалентного хрома (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$) в промывных ваннах достигало 20 г/л. Испытания проводились в течение 10 недель, пробы для анализа отбирали 1 раз в неделю, что соответствовало 150-160 часовому циклу работы модуля. Несмотря на полную ежедневную загрузку (эксперимент проводили в действующей гальванической линии), содержание данных ионов неуклонно снижалось, что представлено на **рисунке 8.** Это свидетельствовало о том, что, несмотря на постоянную загрузку гальванической линии и промывку деталей, работа модуля обеспечила не только постоянство состава промывных вод, но и, что значительно важнее, уменьшило содержание в ней ионов хрома.

Таким образом, прибор МЭХ$_А$ за время работы понизил содержание ионов (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$) в промывной ванне до необходимого уровня без разбавления водой и слива. Незначительные скачки в концентрациях указанных ионов (проба №6 и 9), вероятнее всего, обусловлены неравномерной производственной загрузкой гальванической линии.

Особый интерес в анализе полученных данных вызывают показатели эффективности работы модуля по

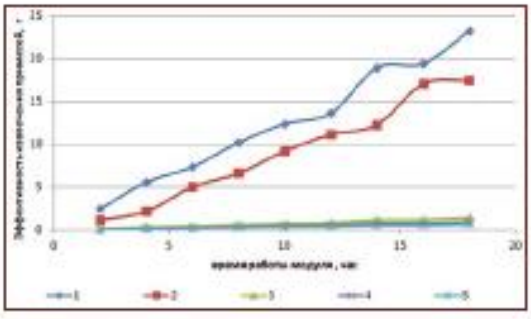

Рисунок 5. Извлечение примесей при работе МЭХк и массы веществ, выделяющихся на катоде:
1 – масса общего осадка; 2- m Cd – масса кадмия; 3 - m $CdCO_3$ – масса карбоната кадмия; 4 - m Fe_3O_4– масса магнетита; 5 - m SiO_2– масса оксида кремния.

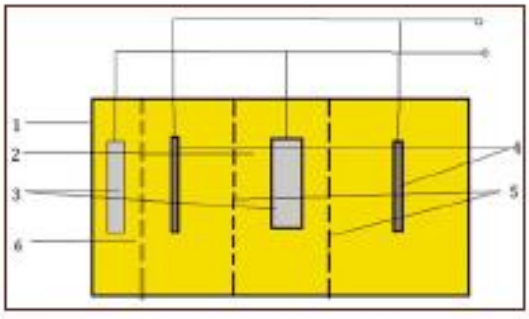

Рисунок 6. Схема мембранного электролизера.
1 – корпус МЭХ$_А$; 2 – анодная камера; 3 – аноды; 4 – катоды; 5 – анионообменные мембраны; 6 – катионообменная мембрана в составе катодной камеры.

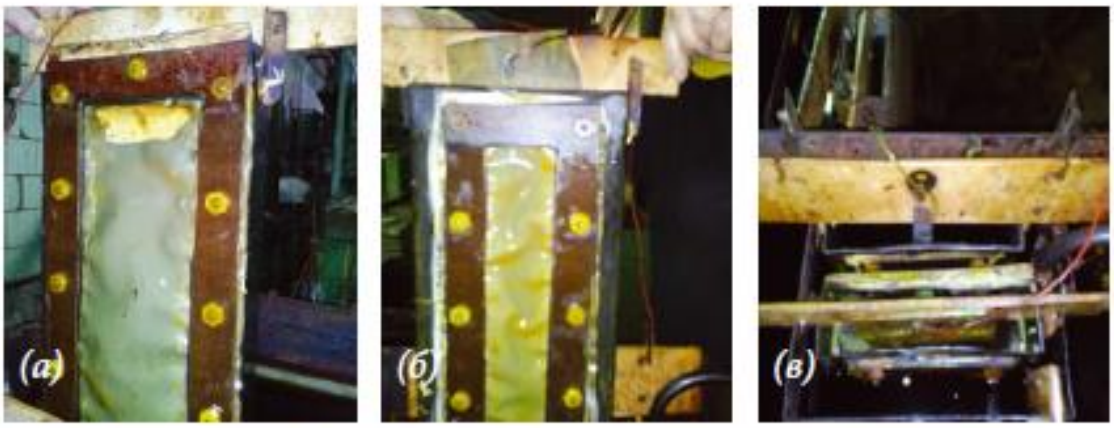

Рисунок 7. Внешний вид анионного мембранного электролизера МЭХ$_А$, расположенного в ванне промывки деталей (ванна улавливания) после этапа пассивирования. а) со стороны катодной камеры; б) со стороны раствора; в) трехкамерный модуль

извлечению из промывных ванн ионов как трех, так и шестивалентного хрома и возможность их повторного использования в производственном цикле в гальванической линии, т.е. возврата указанных ионов из ванн промывки в ванны пассивирования и осветления. На **рисунке 9**, представлены показатели эффективности работы модуля. Для корректной оценки работы модуля сравнивали эффективность его работы (г/л·час) (η) по изменению содержания ионов внутри анионного модуля в пересчете на час работы модуля. Расчет эффективности (η) определяли по формуле:

$$\eta=(1/t)(C_1-(C_0/2))$$

В формуле концентрация ионов хрома в ванне промывки C_0 делится на 2, это связано с тем, что в анодную камеру электрохимического модуля заливали разбавленный в 2 раза раствор ванны промывки. Концентрация ионов хрома в анодной камере через некоторое время изменялась и соответствовала $C_1(Cr^{3+}$ или $Cr_2O_7^{2-})$.

Учитывая время работы модуля МЭХ$_А$, и размеры модуля, такая эффективность позволит извлекать в сутки до 48 г ионов хрома из промывных вод. Это позволит не только нивелировать сбросы экологически опасного отхода в сточные воды, но и вернуть данный ион в ванны пассивирования.

Несложные производственные расчеты показали эффективность применения данных модулей в составе гальванической линии. Так, до начала применения модулей для корректировки состава ванны осветления требовалось 5 кг хромового ангидрида, а для ванны пассивации 10 кг натрий дихромата ежемесячно. Процесс корректировки состава ванн связан со стойкостью радужных пленок на поверхности покрываемых деталей, которые формируются в ваннах пассивирования и осветления (ГОСТ 9.302-88). Применение электрохимических модулей способствовало стабилизации состава ванн. В течение 12 месяцев после установки модулей корректировка понадобилась только однажды для ванны осветления – 3 кг CrO_3. Учитывая стоимость указанных реагентов, а также стоимость тех соединений, которые необходимы в дальнейшем для их нейтрализации и осаждения, суммарный эффект от внедрения составляет только на одном участке более 1000 у.е. в год.

ВЫВОДЫ

Благодаря работе МЭХк в технологические ванны пассивирования и осветления возвращается важный

Таблица 1.
Сравнительная характеристика аппаратов для проведения регенерации и извлечения хромсодержащих растворов МЭХк и МЭХа

Характеристики модулей	МЭХ$_К$	МЭХ$_А$
Размеры электролизера (катодная и анодная камеры)	75 х 190 х 386 мм	75 х 190 х 386 мм
Анод	свинец марки С2 с размерами 3 х 60 х 350 мм, площадью S_A 2,1 дм^2	Свинцово-сурьмянистый (марки ССу-3) с размерами 3 х 60 х 350 мм, площадью S_A 2,1 дм^2.
Катод	титан (ВТ1-0), $S_К$ 0,7 дм^2	титан (ВТ1-0), $S_К$ 0,7 дм^2
Католит/Анолит	католит - 1%-ный раствор серной кислоты	анолит – Раствор ванны улавливания (разбавл.) + 1%-ный раствор серной кислоты
Мембрана	RALEX®CM-PES 11-66, P	RALEX® AM(H)-PES
U (напряжение), В	5-7	10-12

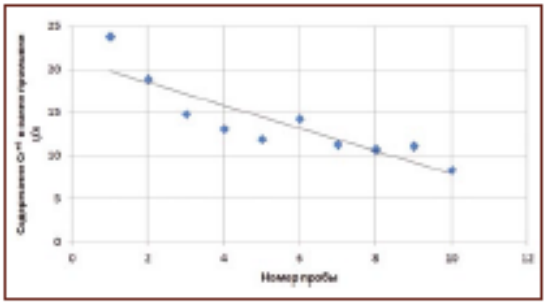

Рисунок 8. Изменение содержания ионов шестивалентного хрома (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$) в ванне промывки за время проведения эксперимента. (Номер пробы соответствовал очередной неделе испытаний).

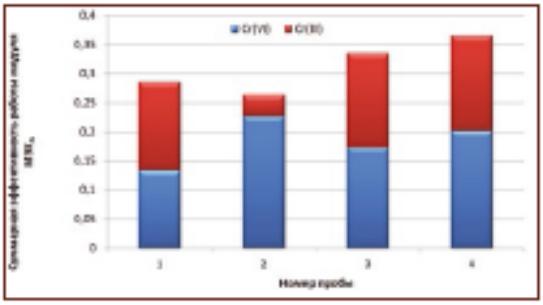

Рисунок 9. Суммарная эффективность работы модуля $МЭХ_А$ по извлечению из промывных вод ионов (Cr^{3+}) и ионов (CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$).

компонент, содержащий Cr^{6+} (до 50 г/ч). За счет этого увеличивается срок эксплуатации ванн осветления, уменьшаются затраты на приготовление новых растворов. Процессы катодного восстановления, которые протекают в МЭХк, позволяют очищать с большой эффективностью ванны осветления от примесных металлов, что положительно влияет на качество получаемых деталей.

МЭХА позволяет извлекать ионы хрома из ванн промывки и улавливания и возвращать их в технологические ванны пассивирования и осветления. За счет этого увеличивается срок эксплуатации ванн промывки, уменьшаются затраты на нейтрализацию и утилизацию сточных вод. Подбор технологических режимов и конструкционных особенностей позволил максимально улучшить анионную проводимость мембран. Повышение напряжения на электродах до 14-16 В, создание условий для градиента концентраций между ванной и камерой модуля, подбор материалов для анодов, устойчивых в окислительных средах - все это значительно повысило эффективность извлечения ионов из ванн промывки и улавливания. Однако, на наш взгляд, для более эффективной работы прибора необходимо придать мембранам большую механическую прочность за счет создания каркаса из прочного материала, на котором будут закреплены мембраны с большей площадью, а значит и с большей проникающей способностью. Возможность длительное время эксплуатировать ванны промывки, не сбрасывать в сточные воды агрессивные и токсичные компоненты из этих ванн, решает экологическую задачу – защиту окружающей среды. И что немаловажно уменьшается плата за стоки, их утилизацию и нейтрализацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Виноградов. Промывные операции в гальваническом производстве./Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– М.: Глобус, 2007. – 144 с.
2. С.С. Виноградов. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
3. Крутликов С.С. Применение ионообменных мембран при электроосаждении хрома из электролитов на основе солей трехвалентного хрома./ Тураев Д.Ю., Кудрявцев В.Н., Ярпыков М.М. //Гальванотехника и обработка поверхности. -2001.-9, №4. -С.39.
4. Крутликов С.С. Применение трехкамерных электролизеров для рекуперации хромовой кислоты. / Колотовкина Н.С., Казакова К.В., Крутликова Е.С., Романенкова А.А. //Гальванотехника и обработка поверхности. -2008.т-16, №1. -С.34.
5. Крутликов С.С., Колотовкина Н.С. Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от ионов железа Гальванотехника и обработка поверхности. -2013.т-21, №3. -С.63
6. Тураев Д.Ю. Опыт применения мембранного электролиза в гальваническом производстве на участке цинкования и кадмирования. Гальванотехника и обработка поверхности. -2006.т-14, №3. -С.28
7. Пат. 109623 Украина, МПК (2006.01) C02F 1/46. Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів / Большаніна С.Б., Аблєєва І.Ю., Кириченко О. М., Алтуніна Л. Л., Кліманов О. Б., Сердюк В. О.; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – № u 2016 02830; заявл. 21.03.2016; опубл. 25.08.2016, бюл. № 16. – 4 с.
8. Большанина С. Б. Хромсодержащие технологические отходы. Повышение эффективности регенерации /Сердюк А. В., Воробьева И. Г.// Научно-производственный журнал "Химическая промышленность Украины" № 1 (132), 2016.
9. Крутликов С.С. Применение двухкамерного погружного электрохимического модуля для повышения устойчивости свинцового анода в агрессивных средах. / Некрасова Н.Е., Невмятуллина Х.А., Харин П.А., Крутликова Е.С. //Гальванотехника и обработка поверхности. -2016.т-24, №1. -С.22

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Большанина Светлана Борисовна - Зав. кафедрой общей химии, к.т.н., доцент Сумского государственного университета, г. Сумы, Украина svet.bolshanina@gmail.com.

2. Сердюк Василий Алексеевич – Мастер гальванического участка ПАО «Сумский завод насосного и энергетического машиностроения «Насосэнергомаш» г. Сумы, Украина.