

виробництв Прикарпаття у водному розчині хлориду моноетаноламонію//Сб. научн. трудов Междун. научн.-техн. конф. «Современные проблемы хим. технологии неорг. в-в»: В 2 т. Т.2. Одесса, 2001. С.159 – 161. 4. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., Максимович І.Є. Створення нового технологічного процесу вилучення хлориду натрію з галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 426. – С.186 – 189. 5. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М. Перспективи утилізації галіто-лангбейнітового залишку калійних підприємств України. – К., 2001. 15 Українська конференція з неорганічної хімії за міжнародною участю. Тези доповідей. – С.105.

УДК 621.784:621.794.61

І.П. Мерцало

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВЛАСТИВОСТІ ЛОКАЛЬНОГО МІКРОПЛАЗМОВОГО АНОДНОГО ПОКРИТТЯ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ І ТИТАНУ

© Мерцало І.П., 2002

Досліджені властивості локальних анодних покриттів, одержаних у режимі мікродугових розрядів.

The properties of the local anodic coatings, obtained in the conditions of the micro-arc discharges are investigated.

Для покращання фізико-хімічних характеристик металевих виробів можна використовувати метод мікроплазмового (мікродугового, іскрового) анодування [1,2]. Особливості процесу (локальна температура в розрядному каналі до 5000^0 С [3], швидке охолодження в зоні розряду, навіть до температури електроліту [4], наявність градієнта тиску [5] та високої напруги) дають можливість електрохімічно одержувати на поверхні металу оксиди, що помітно відрізняються своїми властивостями від тих, що сформовані в доіскрових режимах [6, 7].

З літератури відомі характеристики оксидних покриттів, нанесених мікродуговим анодуванням усієї поверхні металу, нами ж досліджувались властивості анодних мікроплазмових покриттів, одержаних локально.

Локальне анодне покриття наносили на знежирені пластини з алюмінію та титану марки Амг3 та ВТ1-0, відповідно. Анодування здійснювали на установці, яка складалась з джерела струму, ємностей для робочого і відпрацьованого електролітів та з спеціально закріплених електродів-інструментів [8]. Оксидне покриття наносили у вигляді точок в гідростатичному та гідродинамічному режимах. За допомогою зміни електродів-інструментів, задавали діаметр нанесених точкових покриттів. Досліджували вплив складу електроліту, тривалості електролізу та електричних параметрів на товщину утвореної оксидної плівки, її рівномірності розподілення на поверхні, фазовий склад та опір ізоляції.

Для формування різнокольорових локальних мікродугових покриттів зразки з алюмінієвого та титанового сплавів обробляли в електролітах на основі натрію карбонату, натрію вальфрамату та сульфосаліцилатної кислоти [8]. Поруватість знаходили за допомогою катодної поляризації зразків в розчині, що містить мідь, за методикою [9].

Товщину контролювали за допомогою мікрометра та мікроскопа. Структуру локального оксидного покриття та рівномірність його розподілення на поверхні вивчали за допомогою мікроскопа “Carlzeis”, виробництва НДР.

Дослідження фазового складу точкових покриттів на сплавах алюмінію проводили при кімнатній температурі на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -випромінненні в інтервалі кутів $(10 - 160)^\circ$. Для розшифрування одержаних дифрактограм користувались довідниковою літературою [10]. Опір ізоляції (R_{i3}) локального покриття вимірювали тераометром Е6-13А.

Локальне анодування алюмінію та титану розглядалося нами раніше [8]. Наступні дослідження показали, що форма та розміри локальних покриттів залежать від форми перерізу та розміру діелектричного капіляра-екрана електрода-інструмента (катода). Скло, фторопластові чи поліпропіленові екрани не дають можливості герметизувати їх стик з металевою пластиною-зразком. Це призводить до розсіювання електричного поля, просочування електроліту і, відповідно, до спотворення форми локального покриття. Усунути цей недолік можна герметизатором. Зроблений з гуми, він міцно прилягає до капіляра електрода і герметизує його стик з поверхнею металевого зразка. Це дає можливість одержувати локальні покриття чітко визначеної форми і сприяє урівномірності товщини утвореного оксиду по всій поверхні локалу.

Дослідження нами впливу морфології поверхні сплаву на структуру локального оксидного покриття показали, що під час анодування необробленого та спеціально полірованого до 9 класу чистоти, сплавів алюмінію та титану, структура локального мікродугового покриття була майже ідентичною (рис. 1). Для одержання якісних точкових покриттів достатньо поверхню сплавів тільки знежирити та добре промити в проточній і дистильованій водах.



Рис. 1. Структура локального оксидного покриття на а) неpolірованому та б) polірованому сплаві алюмінію

Явище нерівномірного формування оксиду особливо чітко спостерігається у випадках одержання кольорових локальних покриттів. В місцях більшої концентрації електроліту, колір утвореного оксидного покриття стає більш насиченим (рис. 2). Регулювати рівномірність товщини локального покриття можна швидкістю руху електроліту через електрод. Так, за швидкості руху сульфосаліцилатного електроліту, більшої за $0,3 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$, локальне покриття стає рівномірним на всій поверхні локалу.



Рис. 2. Локальні оксидні покриття на сплаві АМg3 за швидкості руху сульфосаліцилатного електроліту а) 0,5 мл · с⁻¹, б) 0,3 мл · с⁻¹

Склад електроліту також впливає на характер зміни $U=U(\tau)$. Напряга іскріння U_i та кінцева напряга формування $U_{кін}$ значною мірою визначають товщину локального оксидного покриття. З рис. 3 видно, що за однакових умов, у водних розчинах на основі сульфосаліцилатної кислоти та на основі натрію вольфрамату, зростання напруги з часом мікродугового локального анодування має вигляд, характерний для електролітів, що слабо розчиняють оксид алюмінію і алюміній. Поведінка $U=U(\tau)$, при локальному мікроплазмовому процесі у розчині на основі натрію карбонату, складніша. Зміна швидкості зростання напруги $dU/d\tau$ може бути пов'язана з особливостями формування покриття в даних електролітах, а також з їх розчинною дією (рис. 3). Найбільшу товщину (20 мкм) має локальне покриття, сформоване в електроліті на основі вольфрамату натрію, сульфосаліцилатної кислоти та на основі натрію вольфрамату, зростання напруги з часом мікродугового локального анодування має вигляд, характерний для електролітів, що слабо розчиняють оксид алюмінію і алюміній. Поведінка $U=U(\tau)$, при локальному мікроплазмовому процесі в розчині на основі натрію карбонату, складніша. Зміна швидкості напруги $dU/d\tau$ може бути пов'язана з особливостями формування покриття в даних електролітах, а також з їх розчинною дією (рис. 3). Найбільшу товщину (20 мкм) має локальне покриття, сформоване в електроліті на основі вольфрамату натрію.

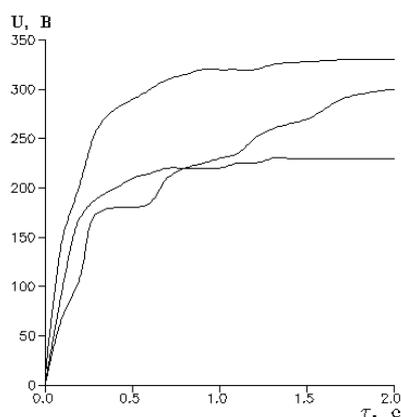


Рис. 3. Часова залежність зміни напруги при формуванні локальних мікродугових покриттів на сплаві АМg3. Електроліти (в г/л): 1 – натрію вольфрамат – 15, $K_4[Fe(CN)_6]$ – 15; 2 – сульфосаліцилатна кислота – 15, магнію сульфат – 15; 3 – натрію флюорат – 20, натрію карбонат – 30

Зміна кінцевої напруги формування покриття спостерігається і за зміни кількості реактиву-компонента. Даний чинник впливає на рівномірність розподілення оксиду і на структуру оксидної плівки. Так, при формуванні локального покриття у вольфраматному електроліті за його вмісту 20 г/л та кінцевої напруги 320 В, одержане покриття є значно рівномірнішим, ніж за $U_{кін}$ 290 В і концентрації Na_2WO_4 , яка дорівнює 15 г/л. Перелічені вище фактори впливають і на інші характеристики локальних покриттів. Так, електроліз оксиду на локальній поверхні, за наявності герметизатора знижує поруватість локального мікроплазмового покриття в п'ять і більше разів. Особливої уваги заслуговує зменшення розмірів пор та їх кількості біля країв локалу за збільшення кінцевої напруги. Утворені оксиди є аморфними та їх твердість і опір ізоляції зростають. Дані досліджень локальних покриттів, сформованих в різних електролітах та за різних кінцевих напруг, наведені в таблиці.

Властивості локальних мікроплазмових покриттів

№ досліджу	Склад електроліту	К-ть реагентів	Сплав	$U_{кін}$, В	Товщина, мкм	Поруватість, %	Опір ізоляції Ом·см ⁻²
1	Na_2WO_4	15	АМг3	290	20	7	$3 \cdot 10^7$
2	Na_2WO_4	15	ВТ1-0	170	15	8	–
3	Na_2WO_4	15	АМг3	300	15	6	$4 \cdot 10^8$
	$K_4[Fe(CN)_6]$	15					
4	Na_2WO_4	15	ВТ1-0	190	16	9	–
	$K_4[Fe(CN)_6]$	15					
5	Na_2WO_4	20	АМг3	320	20	5	$6 \cdot 10^8$
	$K_4[Fe(CN)_6]$	15					
6	Na_2WO_4	20	ВТ1-0	210	19	8	$3 \cdot 10^7$
	$K_4[Fe(CN)_6]$	15					

Оптимальні склад електроліту та швидкість його руху через катод дають можливість за 0,5 – 2 секунди одержувати на сплавах алюмінію та титану локальні оксидне покриття рівномірне по поверхні, завтовшки до 20 мкм, з поруватістю до 5 % та опором ізоляції $3 \cdot 10^7$ Ом·см⁻².

Виявлено, що розміри і форми локальних анодно-іскрових покриттів на титані та алюмінії можна чітко задавати електродом-інструментом, товщину плівок, поруватість та електричні параметри – складом електроліту, тривалістю електролізу та кінцевою напругою.

1. Снежко Л.А., Черненко В.И., Папанова И.И. Получение покрытия анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия, 1991. – 128 с. 2. Байрачний Б.И., Андрущенко Ф.К. Электрохимия вентиляльных металлов. – Харьков: Вища школа, 1985. – 142 с. 3. Клапків М.Д. Моделирование синтеза оксидокерамических покрытий у разрядных каналах системы “метал-электролит” // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – № 2. – С. 111. 4. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. – М.: Наука, 1971. – 156. 5. Орешникова Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высш. шк., 1982. – 375с. 6. Францевич Н.Н., Пилянкевич А.Н., Лавренко В. А., Вольфсон А.И. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита. – К.: Наук. думка, 1985. – 280 с. 7. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Серегина И.Е. Состав и свойства анодных оксидных покрытий, сформированных на сплаве В95// Защита металлов. 1990 – Т.26. – № 4. – 576 с. 8. Мерцало І., Яворський В. Локальне мікроплазмове анодування алюмінію і титану //

Фізико-хім. механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. – 2001. – №2. – С.102 – 107. 9. Каданер Л. И. Справосник по гальваностегији. – К.: Техника, 1976. – 253 с. 10. Akselrud L.G., Gryn Yu.M., Zavalii P.Yu. et al. CSD-Universal program package for single crystal and/or powder data treatment // XII European Crystallographic Meetsng. Collected Abstracts. Moscow. – 1989. – Vol. 3. – P. 155.

УДК 628.337:546.221

Л.В. Савчук, І.А. Тихонова*, Л.І. Вовк
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра, хімії і технології неорганічних речовин,
 *кафедра гідравліки та сантехніки

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СІРКОВОДНЮ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЙНИМ МЕТОДОМ

© Савчук Л.В., Тихонова І.А., Вовк Л.І., 2002

Наведено результати дослідження очищення води від сірководню електрокоагуляційним методом з використанням залізних та алюмінієвих електродів. Максимального ступеня очищення (83 %) досягли на залізному електроді за густини струму $0,42 \text{ А/дм}^2$ та рН 4,47.

Experimental data of water purification from hydrogen sulfide by means of electrocoagulation method with use of iron and aluminium electrodes are submitted. The maximal effects of purification (83 %) was achieved with iron electrode at current density $0,42 \text{ A/dm}^2$ and pH 4,47.

Останнім часом усе помітнішою стає деградація водного басейну, пов'язана, зокрема, з антропогенним забрудненням водою шкідливими хімічними речовинами. Серед таких речовин значне місце займає забруднення води сірководнем, що призводить до погіршення якості води і забруднення довкілля токсичними сірковмісними газами, зокрема SO_2 і H_2S . Враховуючи напружену ситуацію з водними ресурсами в Україні, актуальною стає проблема раціонального використання та економії води. Особливо це стосується промислового водопостачання, на потреби якого витрачається значна кількість свіжої води.

У природі сірководень зустрічається дуже часто, і поява його в більшості випадків пов'язана з міграцією сірки. Сірководень може бути як органічного, так і неорганічного походження. Наявність його в деяких випадках пояснюється результатом діяльності анаеробних бактерій, які беруть участь у відновленні сульфатів до сірководню.

Основними видами забруднювальних речовин промислових стічних вод, перш за все, є викиди самих підприємств. Отже, якісний склад, а, відповідно, і властивості промислових стічних вод залежать від виду і характеру виробництва, вихідної сировини. Тому найчастіше сірководень трапляється у стічних водах підприємств, які використовують сірковмісні сполуки для виготовлення своєї продукції чи технології виробництва. Однією з причин появи у стічних водах сірководню є також біологічне окиснення і руйнування органічних сполук, що містяться у більшості стічних вод.