

УДК 621.165

ОТРИМАННЯ КОМБІНОВАНОГО МЕТАЛОКСИДНОГО АНОДУ, ЩО НЕ МІСТИТЬ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

А.О. Тарелін, В.Г. Михайленко, З.П. Гиль, О.І. Князева, Є.Ф. Лук'янов, О.Є. Хіневич

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, м. Харків, Україна

Вступ

Технологія пом'якшення води, що використовується сьогодні в енергетиці, полягає у послідовному застосуванні реагентного пом'якшення з використанням кальцинованої соди та вапнового молока, а потім – у вилученні залишкових концентрацій сполук жорсткості іонним обміном. Використання реагентного пом'якшення води перед натрій-катионуванням дозволяє скоротити витрату кухонної солі на регенерацію катіоніта, збільшити фільтроцикл катіонових фільтрів та, відповідно, знизити витрату іонообмінної смоли. У той же час класична обробка вхідної води содою та вапном зазвичай не дозволяє знизити її жорсткість нижче 3 мг-екв/дм³. Іншим недоліком традиційного процесу є необхідність великого реагентного господарства та утворення значних об'ємів шламів, що важко осідають та є непридатними для використання.

Заміна реагентної обробки води електромембранним пом'якшенням здатна знизити витрати іонообмінних смол та реагентів, попередити утворення шламів, що важко осаджуються, а самі шлами перетворити на цінну кальцієво-магнієву сировину для виробництва будматеріалів. Додатковою перевагою електромембранного пом'якшення води перед традиційними способами є істотне поглиблення очистки води від сполук жорсткості, кремнієвих та органічних сполук. Все зазначене у комплексі здатне значно збільшити надійність роботи як існуючих ліній водо підготовки, так і, особливо, перспективних мембранних установок, широке впровадження яких розпочинається сьогодні у вітчизняній енергетиці.

Результати та їх обговорення

Процес електромембранного зм'якшення води може бути реалізований двома шляхами. Перший спосіб передбачає обробку води у камерах електродіалізатора з біполярними та катіонообмінними (або аніонообмінними) мембранами. Проте для реалізації цього процесу необхідно мати біполярні мембрани, що поєднують низьку напругу процесу з високим виходом за струмом на генерацію Н⁺/ОН⁻. На жаль, незважаючи на те, що спосіб виробництва таких багатощарових мембран відомий досить давно [1], виробництво таких мембран та їх пропозиція на ринку відсутні.

Другий процес обробки води електролізом, пов'язаний із зміною реакції середовища аноліта та католіта, відомий давно [2], проте не застосовується у промисловості внаслідок низької ефективності використання струму, а також відсутності недорогих анодних матеріалів, що були б стійкими при електролізі розведених водних розчинів.

Таким чином, розробка промислового процесу електромембранного пом'якшення природних вод є актуальною задачею сучасної водо підготовки на енергетичних об'єктах, особливо у світлі перспективного переведення водо підготовчих цехів електростанцій на мембранні методи знесолення води.

Метою цієї роботи є розробка металоксидного аноду, що не містив би благородних металів або їх сполук, та придатного для електролізу природних вод.

Раніше було показано, що найперспективнішим для електролізу розведених сульфатно-хлоридних розчинів є анод на основі титану з покриттям діоксидом плюмбуму [3]. Проте, для того, щоб запобігти зростанню анодного потенціалу, під покриття наноситься тонкий підшар благородного металу або його оксиду.

О.В. Антонов із співавторами розробив та запатентував спосіб отримання аноду на основі нержавіючої сталі з покриттям діоксидом плюмбуму [4]. Проте, цей анод є нестійким у кислому середовищі і, отже, не може використовуватися а анодній камері електромембранного пом'якшувача. Нами поставлена задача розробити анод на основі титану з оксидним покриттям, що був би стійким у кислих сульфатно-хлоридних розчинах та не містив би благородних металів.

Для вирішення цієї задачі осаджували лабораторні зразки анодів з діоксида плюмбуму на титанову основу, підготовлену наступним чином:

- активували поверхню шляхом нанесення рельєфу та наступного травлення у соляній кислоті;
- покрили тонким шаром нітриду титану шляхом газоплазмового напилення.

Шар основного покриття – діоксиду плюмбуму – становив 1 мм. Поверхня зразків складала 1 см², густину анодного струму тримали на рівні 100 А/м².

Електроосадження проводили з розчину, описаному у [4]:

- NaOH_{віньн} - 2,5 моль/л;
- трилон-Б - 0,3 моль/л;
- етиленгліколь - 0,1 моль/л;
- PbO – до насичення (приблизно 0,35 моль/л).

Після цього був сконструйований стенд, що дозволяє проводити цілодобові безперервні ресурсні випробування аноду та контролювати їх хід в он-лайн режимі (див. фото. 1). Цей стенд дозволяє стабілізувати температуру електроліту на рівні 25 °С та густину анодного струму на рівні 1000 А/м².

Випробування проводилися у модельному розчині, що містив 20 г/л сульфату та 20 г/л хлориду натрію. Густина

струму випробувань становила 1000 A/m^2 , що у 10-20 разів вище, ніж очікувана густина анодного струму при електроємбранному пом'якшенні.

Проведені ресурсні випробування показали, що на нітриді титану діоксидно-плюмбове покриття не тримається, а титан, покритий діоксидом плюмбуму без нанесення проміжного захисного підшару працював на стенді приблизно 20 годин (що еквівалентно 100 годинам експлуатації при густині струму 100 A/m^2), після чого напруга електролізу почала різко зростати (див. рис. 2).

Цей очікуваний негативний результат змусив нас шукати спосіб захисту поверхні титану під діоксидно-плюмбовим покриттям від окислення атомарним киснем. При цьому захисний підшар не повинен був містити благородних металів або їх сполук.

Відомо, що добре захищає поверхню титану від окислення діоксид мангану, нанесений термічним шляхом. Нами було отримано зразок аноду з титану з попередньо нанесеним рельєфом з покриттям діоксидом мангану, нанесеним шляхом термічного розкладення нітрату мангану. Нанесення та подальший розклад нітрату мангану повторювали 12 разів.

Після видалення порошку діоксиду мангану, що не мав зчеплення з основою, отриманий анод був випробуваний у модельному розчині протягом 800 годин. Даний час еквівалентний 8000 годинам роботи при густині струму 100 A/m^2 . Напруга електролізу протягом усього часу ресурсних випробувань була стабільною та становила 6,4-6,5 В. Таким чином, титан, покритий діоксидом мангану, здавалося б, має необхідну стійкість для використання його в електролізі природних вод. Проте, у процесі електролізу відбувалося поступове розчинення покриття та забруднення розчину сполуками мангану. В результаті цього розчин набував рожеве забарвлення, а потім з нього починав випадати бурий осад діоксиду мангану. Швидкість розчинення покриття нами виміряна та становить приблизно 200 мг мангану з 1 m^2 за годину, отже, доволі велика.

Таким чином, діоксидно-манганові аноди для електрообробки живильної води застосовувати небажано внаслідок небезпеки забруднення води розчинними

сполуками мангану. Проте діоксид мангану підходить для використання в якості підшару, що захищає титан від окислення під основним покриттям.

Були проведені випробування аноду з титану, покритого тонким шаром діоксиду мангану шляхом термічного розкладення нітрату мангану з повторенням цієї операції 3 рази. Отриманий анод відпрацював на стенді 40 годин, після чого напруга на ньому почала зростати (див. рис. 3). Після цього на отримані зразки спробували наносити товсте (1,5-2 мм) покриття з діоксиду плюмбуму.

Спроби нанести діоксид плюмбуму на титан, попередньо покритий термічним діоксидом мангану, шляхом електроосадження з традиційного кислого нітратного електроліту не призвели до успіху. Справа в тому, що з такого електроліту діоксид плюмбуму осаджується одночасно з виділенням кисню, а потенціал виділення кисню досягається раніше за потенціал утворення PbO_2 . Оскільки діоксид мангану має низьке перенапруження виділення кисню, на цій речовині виділявся лише кисень.

Відомо, що ненапружені компактні осади діоксиду плюмбуму з лужного комплексного електроліту осаджуються до початку виділення кисню [5, 6]. Були отримані лабораторні зразки анодів, що склалися з титану, покритого тонким шаром діоксиду мангану, на який був потім нанесений товстий (1,5-2,0 мм) шар діоксиду плюмбуму. Ці зразки та основа для їх отримання показані на рис. 4.

На фото видно, що на поверхню основи попередньо був нанесений рельєф. Основа, покрита трьома шарами діоксиду мангану, має пористу рельєфну поверхню, при цьому власне рельєф основи повністю зарощується. Отже, необхідності у нанесенні рельєфу на титанову основу для покращення зчеплення захисного підшару та активного діоксидно-плюмбового покриття немає. Покриття з оксиду мангану тримається на основі достатньо міцно, а його власний рельєф дозволяє забезпечити міцного зчеплення усіх оксидних шарів з основою аноду.

Нанесене на захисний підшар покриття діоксиду плюмбуму має металевий блиск, характерний чорний з синюватим відливом колір та міцно зчеплене з захисним підшаром діоксиду мангану за рахунок рельєфу останнього.



Рис. 1. Фото стенда для безперервних ресурсних випробувань лабораторних зразків анодів

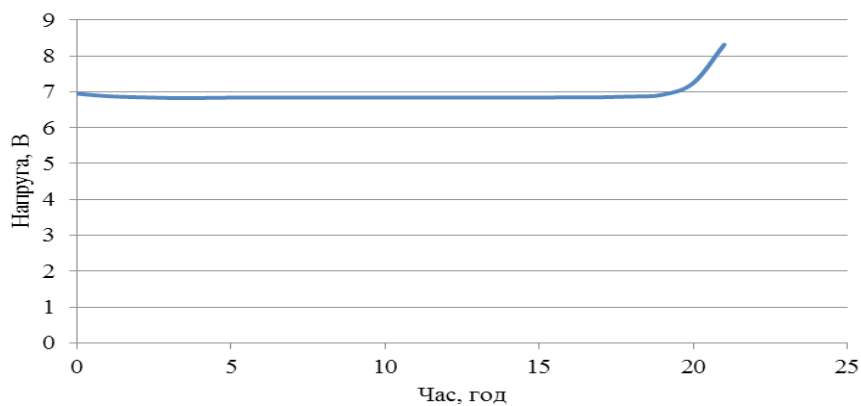


Рис. 2. Характеристика ресурсних випробувань аноду, в якому діоксидно-плюмбове покриття нанесене безпосередньо на титан без проміжного підшару

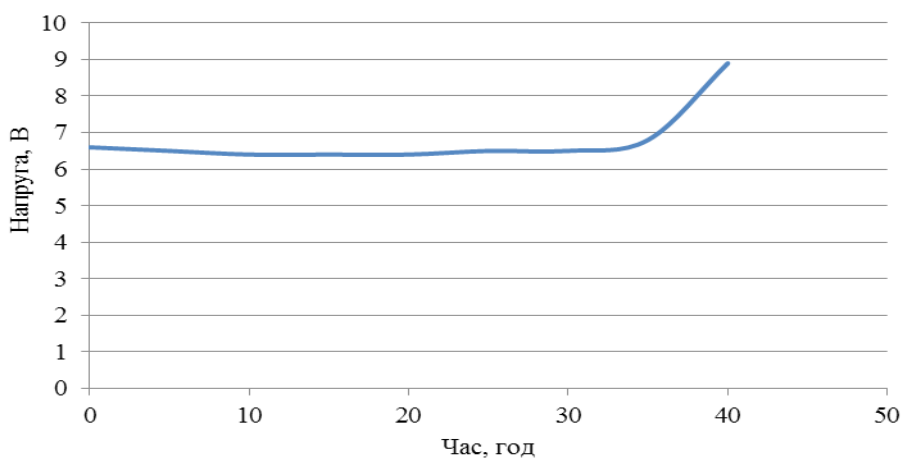


Рис. 3. Характеристика ресурсних випробувань аноду, що складався з титану, покритого діоксидом мангану шляхом триразового термічного розкладення нітрату мангану



Рис. 4. Зразки анодів. а - титанова основа для отримання анода; б - та ж основа з діоксидно-мангановим захисним підшаром; в - готовий анод з діоксидно-плюмбовим покриттям, що має металевий блиск

Для контролю був отриманий зразок покриття, осадженого на основу, що вирізана з промислового аноду для електролізу хлориду натрію. Ця основа складається з титану, покритого тонким шаром діоксиду рутенію. Отримані зразки анодів були випробувані на стенді для ресурсних випробувань протягом 800 годин, що перевищує 8000 годин при нормальній експлуатації в режимі електропом'якшення води. Випробування довели високу стійкість розробленого нами аноду, що не поступається за цим показником контрольному зразку. Гравіметричне вимірювання зносу покриття показало, що цей показник не перевищує 3 г/м² у рік. Покриття з діоксиду плюмбуму руйнується механічно, і поступово викришується з аноду. У розчині після випробувань аноду з захисним підшаром діоксиду мангану сполуки мангану були відсутні.

На спосіб отримання універсального аноду, стійкого у лужному, нейтральному та кислому середовищі, оформлено заявку на винахід та отримано позитивне рішення [7].

Таким чином, розроблена технологія одержання аноду, який не містить сполук благородних металів і є стійким у будь-яких хлоридно-сульфатних розчинах. Ця технологія полягає в електроосажденні з лужного комплексного електроліту діоксиду плюмбуму на поверхню титану, попередньо захищену тонким підшаром діоксиду мангану.

Література

1. Пат. 15164 Україна, МКИ7 С 02 F 1/44, В 01 D 61/42. Багатошарова біполярна іонообмінна мембрана / О.О. Любавіна, В.Г. Михайленко, М.С. Юр'єв. - № u 2005 12426; заявл. 23.12.2005; опубл. 15.06.2006, Бюл. №6. - 6 с.

2. Рогов В.М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / В.М. Рогов, В.Л. Филипчук. - Львов: Вища школа, 1989. - 128 с

3. Разработка концепции послойного формирования пленки покрытия с использованием частично встроенных полимерных сеток и подбор компонентов полимерных материалов; разработка физических принципов электромембранного умягчения воды: отчет о НИР (промежуточный) / ИПМаш НАН Украины; рук. А.А. Тарелин. - Харьков, 2013. - 148 с. - № ГР 0113U005010.

4. Пат. 38849 Україна, МПК7С25В 11/00. Спосіб електроосадження плюмбум двооксиду / А.В. Антонов, В.Г. Михайленко. - № u200808705; заявл. 01.07.2008; опубл. 26.01.2009, Бюл. №2. - 3 с.

5. Антонов А.В. Исследование стабильности щелочного комплексного электролита для электроосаждения диоксида свинца / А.В. Антонов, В.Г. Михайленко // Международный научно-исследовательский журнал. - Екатеринбург: Россия, 2013. - № 12 (1). - С. 114 - 117.

6. Михайленко В.Г. Исследование процессов электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов / В.Г. Михайленко, А.В. Антонов // Гальванотехника и обработка поверхности. - Москва: Россия, 2014. - Т. XXII, № 2. - С. 29 - 35.

7. Заявка а 2014 04973 Україна, МПК7 С25В 11/16 (2006.01). Спосіб виготовлення малозношуваного ано-

да / В.Г. Михайленко, А.О. Тарелін, О.І. Князева, Є.Ф. Лук'янов, О.Є. Хіневич, З.П. Гиль; заявник Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України. - Заявл. 12.05.2014. - 4 с.

УДК 621.165

ОТРИМАННЯ КОМБІНОВАНОГО МЕТАЛОКСИДНОГО АНОДУ, ЩО НЕ МІСТИТЬ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

*А.О. Тарелін, В.Г. Михайленко,
З.П. Гиль, О.І. Князева, Є.Ф. Лук'янов,
О.Є. Хіневич*

*Інститут проблем машинобудування
ім. А.М. Підгорного НАН України, м. Харків,
Україна*

Розроблено технологію отримання комбінованого металоксидного аноду, що складається з титанової основи, яка покривається товстим шаром діоксиду плюмбуму. Попередньо на основу наноситься тонкий шар діоксиду мангану. Анод не містить благородних металів та є стійким у нейтральних, кислих та лужних сульфатно-хлоридних розчинах. Проведені ресурсні випробування отриманих зразків аноду показали, що при електролізі сульфатно-хлоридних розчинів він є працездатним протягом більше 8000 годин.

Ключові слова: металоксидний анод, титан, діоксид мангану, діоксид плюмбуму, ресурсні випробування.

УДК 621.165

ПОЛУЧЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТАЛОКСИДНОГО АНОДА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.А. Тарелин, В.Г. Михайленко,
З.П. Гиль, О.И. Князева, Е.Ф. Лукьянов,
А.Е. Хиневич*

*Институт проблем машиностроения
им. А.М. Подгорного НАН Украины, г. Харьков,
Украина*

Разработана технология получения комбинированного металлоксидного анода, состоящего из титановой основы, покрытой диоксидно-свинцовым покрытием с предварительным нанесением на основу тонкого подслоя диоксида марганца. Анод не содержит благородных металлов и является стойким в нейтральных, кислых и щелочных сульфатно-хлоридных растворах. Проведены ресурсные испытания полученных образцов анода, которые показали, что при электролизе сульфатно-хлоридных растворов он является работоспособным в течение не менее 8000 ч.

Ключевые слова: металлоксидный анод, титан, диоксид марганца, диоксид свинца, ресурсные испытания.

PREPARATION OF COMPOSITE METAL-OXIDE ANODE WITHOUT CONTAINING NOBLE METALS

A. Tarelin, V. Mykhaylenko, Z. Gyl, O. Knyazeva, E. Lukjanov, A. Hinevich

A. M. Pidhorny Institute for Mechanical Engineering Problems NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

The technology of obtaining the combined metal-oxide anode consisting of a titanitic basis, covered with a lead dioxide covering with preliminary drawing on a basis of a thin intermediate layer of dioxide of manganese is developed. The

anode does not contain some precious metals and is resistant in neutral, acid and alkaline mixed sulfate-chloride solutions. Resource tests of the received samples of the anode which showed are carried out that at electrolysis mixed sulfate-chloride solutions it is efficient during not less than 8000 h.

Key words: metal-oxide anode, titanium, dioxide of manganese, lead dioxide, resource tests.

Впервые поступила в редакцию 17.11.2013 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования.

УДК 615.254.015:615.322:582.893:615.451.16:577.127.4

НЕФРОПРОТЕКТОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРЕПАРАТІВ ЯГЛИЦІ ЗВИЧАЙНОЇ

О.О. Койро, С.Ю. Штриголь, О.Я. Міщенко

Національний фармацевтичний університет, м. Харків, Україна

Вступ

Хвороби нирок є важливою медичною проблемою сьогодення, їх розповсюдженість сягає 8-16% [9]. Однією з причин хронізації захворювань нирок, високої смертності є гостра ниркова недостатність (ГНН) [7, 8]. Порушення кровообігу при хірургічних втручаннях, тромбозі, атеросклерозі, шоківих станах різної етіології також може спричинити ішемічне ушкодження нирок [3]. Часто виникає проблема корекції нефротоксичної дії ліків [5]. Тому попередження та лікування ГНН залишається однією з центральних проблем у нефрології. Одним із напрямків фармакотерапії гострої ниркової недостатності є використання фітопрепаратів. Препарати лікарських рослин завдяки наявності антиоксидантних, протизапальних, ендотеліопротекторних властивостей здатні впливати на різні патогенетичні ланцюги, що лежать в основі прогресуючого ушкодження нирок. Об'єктом наших досліджень є яглиця звичайна (ЯЗ; *Aegorodium podagraria* L.) – рослина родини селерових, яка має значну сировинну базу в Україні. В емпіричній медицині її препарати застосовують при подагрі, ревматизмі, хворобах нирок та сечового міхура, травного тракту [1].

Мета роботи – порівняти ефективність препаратів яглиці звичайної на різних за патогенезом моделях ураження нирок, з'ясувати роль біологічно активних речовин у реалізації їхньої фармакологічної активності.

Матеріали та методи

Досліди виконано на білих рандомбредних мишах обох статей масою 20-25 г та білих рандомбредних щурів-самців масою 220-280 г, яких утримували у віварії Центральної науково-дослідної лабораторії Національного фармацевтичного університету. Дотримувалися «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються для експериментальних та інших наукових цілей» (Страсбург, 1985). Тварини перебували у віварії з контрольованим температурним режимом та відносною вологістю, із вільним доступом до води та їжі.

Проводили скринінгове дослідження нефропротекторної активності на моделі етиленгліколевої інтоксикації. Дію найефективніших препаратів вивчали поглиблено на моделі ішемічного ушкодження нирок.

Етиленгліколеву ГНН викликали підшкірним введенням мишам етиленгліколю (10 мл/кг), метаболіти якого викликають фатальне ураження нирок [2]. Мишей було розподілено на 26 груп: МП (модельна патологія – етиленгліколь, 10 мл/кг підшкірно) та тварини, які протягом 3 днів до введення токсиканта одержували такі препарати ЯЗ: екстракт кореневищ (100 мг/кг, 1 г/кг), екстракт листя (100 мг/кг, 1 г/кг, 5 г/кг), екстракт квіток (100 мг/кг, 250 мг/кг, 500 мг/кг, 1 г/кг), настоянку кореневищ (1 та 5 мл/кг), настоянку листя (1 та 5 мл/кг), настоянку квіток (1 та 5 мл/кг), ефірну олію квіток (1 мг/кг), білково-полісахаридний комплекс (БПСК, 200 мг/кг, 400 мг/кг) та ліпофільну фракцію листя (25 мг/кг, 100 мг/кг), флавоноїд трифолін (50 мг/кг), ізольований із сировини ЯЗ, а також препарати порівняння – «Корвітин» у дозах 10 та 50 мг/кг та «Силібор» у дозах 200 мг/кг і 1 г/кг. Настоянки попередньо були позбавлені спирту, який заміщали еквівалентною кількістю води. Усі досліджувані препарати та «Силібор» вводили внутрішньошлунково у виглядів водних розчинів, «Корвітин» – внутрішньоочеревино. Вживаність тварин оцінювали в динаміці протягом двох тижнів.

Ішемічну ГНН у щурів відтворювали після середньої лапаротомії (наркоз – етамінал-натрій, 40 мг/кг), накладаючи на кожну з ниркових ніжок кліпсу терміном на 75 хв [2]. Ця модель дозволяє оцінити інтегральну захисну активність та з'ясувати окремі механізми нефропротекторної дії досліджуваних препаратів, а саме їхній вплив на провідні патогенетичні чинники прогресування та хронізації захворювань нирок – ішемію та гіпоксію [1, 3, 4, 9]. Щурів розподілили на 6 груп: МП та тварин, які протягом тижня один раз на добу одержували внутрішньошлунково препарати ЯЗ, що виявилися