

Ю. К. Гапон, к.т.н., викладач, НУЦЗУ,
Д. Г. Трезубов, к.т.н., доцент, доц. каф., НУЦЗУ,
О. В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,
А. С. Філіченко, курсант, НУЦЗУ

ПІДВИЩЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

(представлено д.т.н. Кіреєвим О. О.)

Проаналізовано фактори що впливатимуть на пожежну небезпеку гальванічного виробництва. Показано необхідність забезпечення у технології нанесення гальванічних покриттів зменшення утворення водню. Представлено результати впливу складу електроліту у технологічному процесі електрохімічного синтезу потрійного сплаву кобальту з вольфрамом та молібденом на протікання побічної реакції виділення водню та зміну пожежної небезпеки. Доведено, що за рахунок зміни складу електроліту можна зменшити вихід по струму водню з 75 % до 22 % для покриття сплавом при збереженні його міцності. Досягнуто зниження пожежної небезпеки гальванічного виробництва більш ніж у 3 рази завдяки зменшенню інтенсивності надходження водню до робочого простору.

Ключові слова: гальванічне виробництво, водень, вибухонебезпечність, електроліт, сплав, покриття, вихід по струму.

Постановка проблеми. Підвищення рівня пожежної безпеки у промисловості залишається актуальною задачею, яка потребує індивідуальних підходів для різних видів виробництв. Значним рівнем пожежної небезпеки відзначаються електрохімічні процеси, зокрема процес нанесення гальванопокриттів. У даному процесі можна відмітити наступні етапи, що характеризуються вибухопожежною небезпекою: електрохімічне знежирення, мікродугове окисдування, катодне осадження [1]. Серед них найбільшою пожежовибухонебезпекою характеризується катодне осадження. Наприклад, за потужності нанесення шару хрому $5 \text{ м}^2/\text{год}$ товщиною 10 мкм виділяється 390 л/год водню. В умовах електролізу водних розчинів паралельно з основною катодною реакцією осадження металу в багатьох випадках має місце побічна реакція виділення водню. Виділення водню може бути й основною реакцією, якщо електроліз здійснюється саме з метою його отримання. За статистикою частка вибухів водню серед загального числа вибухів сягає 18 %. Тому проблема підвищення безпеки систем з утворенням водню потребує пошуку нових заходів для її вирішення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Заходи з підвищення пожежної небезпеки на виробництві можуть бути як організаційними, так й у межах технічних рішень або удосконалення технології. Серед типових рішень можна відмітити [1]: капсулізацію та герметизацію обладнання, застосування часткових укриттів, поплавків, пін, місцевої вентиляції, робота на мінімальній густині струму, застосування систем вентилявання приміщення та відкачки газової фази.

З вентиляційних систем на гальванічному виробництві застосову-

ють витяжні шафи, зонти, панелі та бортову відкачку. Під час аварійного витікання водню в приміщення, за умови витіканням вертикально вгору, та за відсутності газообміну у роботі [2] показано, що під час виконання технологічного процесу, через 15 хв. більша частина приміщення буде заповнена вибухонебезпечною концентрацією водню ($> 4\%$). Підвищена небезпека такої газоповітряної хмари полягає в тому, що водень має одні з найширших концентраційних меж поширення полум'я серед речовин (4–75%), найменшу енергію запалювання – (0,017 мДж), велику теплоту згоряння – (120800 кДж/кг), температуру самоспалахування – (510 °С) та характеризується небезпекою виконання детонації за умови дії електричної іскри на газоповітряну суміш [3, 4, 5]. Відповідно, може утворитися вибухонебезпечна суміш категорії «4а», класу «Г1». Тому параметр «вихід водню по струму» можна вважати характеристичним для визначення пожежної небезпеки електрохімічного процесу.

З огляду на можливість утворення вибухонебезпечних сумішей водню на електрохімічному виробництві, згідно з НПАОП 28.0-1.34-14 [5], повинно здійснювати постійний моніторинг газового середовища робочої зони з використанням газових сповіщувачів різного типу та можливість продувки обладнання азотом [6].

Проте найбільш продуктивним напрямком підвищення рівня пожежної безпеки електрохімічних технологій з побічним виділенням водню є зменшення інтенсивності його утворення, що потребує пошуку нових режимів синтезу та технологій нанесення електрохімічних покриттів.

На теперішній час найбільш широко використовується процес формування покриттів електролітичним хромом, що має унікально високі показники корозійної стійкості та твердості [7]. Процес гальванічного нанесення відносять до виробництва І класу небезпечності за рахунок того, що до складу електроліту входить токсична та канцерогенна сполука Cr(VI); при цьому сам процес має дуже низьку ефективність та високу вибухонебезпечність, що визначається показниками виходу по струму (BC): $BC_{Cr} = 10\text{--}25\%$, $BC_{H_2} = 75\text{--}90\%$.

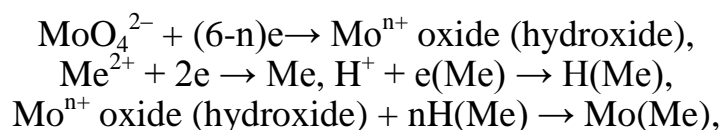
Станом на теперішній час ведеться значна кількість наукових пошукових робіт стосовно електрохімічного синтезу тонких шарів матеріалу з високими мультифункціональними властивостями, зокрема у напрямку зменшення виходу водню по струму. Вихід по струму можна змінити шляхом підбору електроліту та зміни кислотності середовища. З технологічної точки зору, перелік індивідуальних металів, які електролітичним способом можна виділити з водних розчинів, обмежений, тому все більшого значення набуває розробка технологій нанесення сплавів. У разі використання синергетичних якостей певних металів, покриття сплавами набувають нових корисних фізико-хімічних властивостей, при цьому стає можливим зменшити вихід водню по струму [8]. У сучасних технологіях електролізом в досить широких масштабах отримують кілька десятків технічно важливих сплавів, більшість з яких є двокомпонентними. Останнім часом на Україні науковці приділяють увагу розробці безпечних технологій електрохімічного осадження подвійних та потрійних сплавів металів підгрупи феруму (у якості супроводжувачів) з тугоплавкими металами (вольфрам, молібден) [9, 10].

Таким чином, розробка нових технологій, які передбачають ство-

рення гальванічних сплавів з високими функціональними властивостями, що не поступаються покриттям електролітичним хромом та характеризуються незначною інтенсивністю утворення водню, підвищеною екологічною та пожежною безпекою залишається актуальною [11].

Постановка завдання та його вирішення. Метою роботи є оптимізація технологічного режиму електрохімічного осадження металів для підвищення пожежної безпеки гальванічного виробництва при збереженні якості покриття.

Шляхами зменшення інтенсивності утворення водню є підбор електролітів та використання синергізму деяких металів за умови утворення покриття у вигляді сплаву. Так, індивідуальні покриття вольфрамом і молібденом з водних розчинів електролітів отримати неможливо, але з металами підгрупи феруму (Fe, Co, Ni) вони можуть співосаждуватись в сплав [12]. Умовою спільного катодного осадження декількох металів в сплав є рівність потенціалів їх виділення. Зблизити потенціали виділення металів можна зміною активностей іонів та перенапруги. Роль металів підгрупи заліза, як співосаждувачів, полягає в тому, що вони є каталітично активними і на їхній поверхні виділяється велика кількість атомарного водню. Механізм спільного осадження передбачає, що частково відновлені тугоплавкі метали утворюють плівку оксиду, яка згодом сприяє відновленню оксоаніонів атомарним воднем до металевого стану:



де n – валентність молібдену; Me – індукований метал підгрупи Fe; H(Me) – атомарний водень на поверхні металу.

Для дослідження обрано кобальт, як представник підгрупи Fe, та тугоплавкі метали вольфрам та молібден, для яких можна забезпечити близький потенціал виділення. Досліджено механізм та кінетичні закономірності електрохімічного співосадження даної потрійної системи металів в сплав з комплексних полілігандних електролітів різного складу. Підібрано раціональні склади електролітів та режими електролізу [13]. Проведено оптимізацію за комплексним параметром – вихід за струмом цільового та побічного продукту (співосажене металеве покриття та водень). В табл. 1 наведені результати визначення зміни виходу за струмом даних продуктів при змінюванні концентрацій компонентів електролітів та за однакових умов електролізу (густина струму – 4 А/дм², матеріал підкладки – мідь, умови проведення дослідження – постійне нагрівання та перемішування розчину електроліту).

Дані табл. 1 показують, що склад електроліту більшою мірою впливає на вихід по струму продуктів, ніж на вміст вольфраму та молібдену (загальна їх частка у сплаві коливається у межах 17,5–19,9 %) у сплаві покриття. Тобто, вміст вольфраму та молібдену практично не залежить від загальної концентрації компонентів в електроліті. Однак, збільшення концентрації лігандів в електроліті зменшує ВС сплаву та збільшує ВС водню й вибухонебезпеку технологічного процесу в цілому.

Це спостерігається у дослідах №1 та №3, тобто побічна реакція виділення водню інтенсифікується з досягненням $BC_{H_2} = 29 \div 55\%$.

Табл. 1. Вплив загальної концентрації електроліту на склад сплаву та ВС

№ досліду та загальна концентрація, моль/дм ³	Склад електроліту, моль/дм ³		Вміст компонентів та ВС			
			W, мас. %	Mo, мас. %	BC _{СПЛ} , %	BC _{H₂} , %
1. C _{заг} =0,7	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,1	1,5	16,2	71	29
	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0,06				
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,04				
	*Cit Na (5,5 H ₂ O)	0,2				
	K ₄ P ₂ O ₇	0,3				
2. C _{заг} =1,04	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,2	5,2	14,7	78	22
	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0,16				
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,08				
	Cit Na (5,5 H ₂ O)	0,2				
	K ₄ P ₂ O ₇	0,4				
3. C _{заг} =1,54	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,2	4,9	12,6	45	55
	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0,16				
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,08				
	Cit Na (5,5 H ₂ O)	0,4				
	K ₄ P ₂ O ₇	0,7				

* – цитрат натрію.

Найменш інтенсивне виділення водню ($BC_{H_2} = 22\%$.) спостерігається у досліді №2, у якому водночас отримано покриття з найбільшим вмістом вольфраму. У даному випробуванні на відміну від досліду №3 було використано у два рази менші концентрації в електроліті CitNa(5,5 H₂O) та K₄P₂O₇. Для можливості рекомендації даного режиму з менш інтенсивним виділенням водню для формування металевих покриттів шляхом електроосадження необхідно з'ясувати якість отриманого покриття.

Експериментально визначено мікротвердість за Вікерсом сплаву Co-Mo-W на твердомірі ПМТ-3 у діапазоні навантажень $P = 0,02-0,2$ кг, за кімнатної температури та часу витримування 10 с. Результати визначення мікротвердості (Hv) для створених варіантів покриття наведено у табл. 2. Для порівняння у таблиці представлено дані щодо мікротвердості шарів індивідуальних металів Mo та W. Так, для індивідуальних компонентів, використаних для отримання покриття-сплаву, даний показник становить: Hv (Co) = 130, Hv (W) = 350, Hv (Mo) = 150 МН/м². Також зазначимо, що мікротвердість покриттів хромом становить до 850 МН/м², але при цьому спостерігається значний побічний вихід водню по струму, який досягає 75 %.

Табл. 2. Мікротвердість за Вікерсом отриманих покриттів

№ досліду	ω(Mo), мас.%	ω(W), мас.%	Hv, МН/м ²
-	100	0	150
-	0	100	350
3	10,6	15,1	350
2	16,1	13,8	420
1	18,8	12,9	1100

Як свідчать дані табл. 2, синергізм обраних металів дозволив отримати покриття-сплави зі збільшеною мікротвердістю відносно головного компонента Co, та не менше ніж у W. Причому найменшу міцність має покриття, отримане у досліді № 3, який характеризується найбільш інтенсивним утворенням водню. Тобто даний режим обробки є малоефективним та найбільш вибухонебезпечним.

Зменшення пожежної небезпеки досягається у режимах обробки № 1 та 2. Але режим №1 дозволяє отримати значно більшу твердість покриття 1100 MN/m^2 , в той час, коли режим №2 забезпечує найбільшу пожежну безпеку. Мікротвердість покриттів системою Co-Mo-W зростає зі збільшенням загального вмісту тугоплавких компонентів. Розроблені технологічні режими електроосадження покриттів дозволяють у 2,5–3,4 рази зменшити інтенсивність виділення водню та відповідно збільшити час утворення його вибухонебезпечних концентрацій у разі аварійного витікання у приміщення.

Висновки. Запропоновано використання гальванічних покриттів сплавом Co-Mo-W замість покриття хромом з метою зменшення інтенсивності побічного виділення водню. Розроблено декілька варіантів складу електроліту, що дозволяє знизити вихід водню по струму з 75 % за умови осадження хрому до 22-55 % для розробленого складу. Отримано покриття з більшою міцністю, ніж для хрому зі зменшенням інтенсивності виділення водню у 2,5 рази. Показано можливість зменшення інтенсивності виділення водню у 3,4 рази, відповідно, розроблена технологія дозволяє збільшити час утворення вибухонебезпечних концентрацій водню у випадку його аварійного витікання у приміщення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Виноградов С. С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт, нормирование. М.: Глобус, 2005. С. 240.
2. Кривцова В. И., Ключка Ю. П. Определение времени до возникновения пожаровзрывоопасных концентраций в помещении при истечении водорода из системы его хранения. Проблемы пожарной безопасности. 2012. № 32. С. 119–124.
3. Кривцова В. И., Ключка Ю. П., Борисенко В. Г. Пожаровзрывобезопасность систем хранения водорода в форме обратимых гидридов интерметаллидов. Х.: НУГЗУ, 2014. С. 108.
4. Тарахно О. В., Жернокльов К. В., Трегубов Д. Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум. Х.: НУЦЗУ, 2010. С. 309.
5. НПАОП 28.0-1.34-14. Правила охорони праці під час електрохімічної обробки металів, 2014. С. 20. URL: http://sop.zp.ua/norm_praop_28_0-1_34-14_01_ua.php
6. Якименко Г. Я., Артеменко В. М. Технічна електрохімія. Гальванічні виробництва. Х.: НТУ «ХП», 2006. № 3. С. 272.
7. Абрамов Ю. О., Кривцова В. І. Технічне забезпечення пожежної профілактики системи зберігання та подачі водню. Проблемы пожарной безопасности. 2019. № 45. С. 3–7.

8. Вєдь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія. Х.: НТУ«ХП», 2010. С. 72.

9. Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С., Дикусар А. Электроосаждение сплавов Co-Mo из цитратно-пирофосфатного электролита. Украинский химический журнал. 2008. Т. 74. №3. С. 44–48.

10. Sakhnenko M. D., Ermolenko I. Y., Hapon Y. K., Kozyar M. O. Design, synthesis, and diagnostics of functional galvanic coatings made of multicomponent alloys. Materials Science. 2017. Т.52 № 5. P. 680–686.

11. Гапон Ю. К., Вєдь М. В., Сахненко Н. Д., Ненастина Т. А. Экологические аспекты гальванохимических процессов нанесения покрытий сплавами тугоплавких металлов. Экология и промышленность. Х.: УкрНТЦ «Энергосталь», 2014. Т. 2 №39. С. 74–77.

12. Murase K., Ogawa M., Hirato T., Awakura Y. Design of acidic Ni-Mo alloy plating baths using a set of apparent equilibrium constants. Journal of The Electrochemical Society. 2004. V. 151. № 112. P. 798–805.

13. Електроліт для електрохімічного синтезу покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам: пат. № 112040 UA: МПК C25D 3/56; а 2015 08487; заяв. 31.08.2015; опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13.

Отримано редколлегиею 09.01.2020

Ю. К. Гапон, Д. Г. Трегубов, Е. В. Тарахно, А. С. Филиченко

Повышение пожарной безопасности гальванического производства

Проанализировано факторы образования пожарной опасности гальванического производства. Показана необходимость обеспечения в технологии нанесения гальванических покрытий уменьшения образования водорода. Представлены результаты влияния состава электролита в технологическом процессе электрохимического синтеза тройного сплава кобальта с вольфрамом и молибденом на протекание побочной реакции выделения водорода и изменение пожарной опасности. Доказано, что за счет изменения состава электролита можно уменьшить выход по току водорода с 75% до 22% для покрытий сплавом при сохранении его прочности. Достигнуто уменьшение пожарной опасности гальванического производства более чем в 3 раза, за счет уменьшения интенсивности поступления водорода к рабочему пространству.

Ключевые слова: гальваническое производство, водород, взрывоопасность, электролит, сплав, покрытие, выход по току.

Yu. Hapon, D. Tregubov, O. Tarakhno, A. Filichenko

Enhancement of fire safety of the electroplating industry

Analysed factors of fire hazard arising of the electroplating industry. Shown the need for provisioning in the technology of decreasing the catalytic hydrogen evolution. Provided the results of electrolyte composition effect in the technological process of electrochemical synthesis of ternary alloy of cobalt with tungsten and molybdenum on the behaviour of hydrogen evolution side reaction as well as on change in the fire hazard. It was proven that at the expense of electrolyte composition change it is possible to decrease catalytic hydrogen evolution from 75 to 22 % for alloy coating upon coating strength retention. Achieved more than 3 times decrease in the intensity of hydrogen entering the working space as well as respective decrease of fire hazard in the electroplating industry.

Keywords: electroplating industry, hydrogen, explosion hazard, electrolyte, alloy, coating, current output.