

УДК 504.064+620.194:620.197:669.788

В.Г. СТАРЧАК, С.Д. ЦИБУЛЯ, І.Д. ПУШКАРЬОВА, Г.М. МАЧУЛЬСЬКИЙ

ВПЛИВ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ПОВЕДІНКУ КОНСТРУКЦІЙНИХ МЕТАЛІВ В ТЕХНОПРИРОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ

**Чернігівський національний педагогічний університет
Чернігівський державний технологічний університет
Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління Міністерства екології та природних ресурсів України, м. Київ**

В роботі показано, що за допомогою синергічних захисних композицій, що забезпечують металохелатування, можна підвищити ефективність захисту конструкційних матеріалів (сталі, композити з металевою матрицею, Al-сплави) від корозії та корозійно-механічних руйнувань технічних споруд, що експлуатуються в природних умовах (поверхневих водах, ґрунті, атмосферному повітрі).

Вступ

Відомо, що корозійні процеси, в їх наростаючому масштабі, є суттєвим фактором порушення екологічної рівноваги, особливо пов'язаної з накопиченням важких металів у всіх складових біосфери: атмосферному повітрі (за рахунок фіброгенного та токсичного пилу); водоймах (в результаті неякісного очищення стічних вод, а також викидів інгредієнтного забруднення), ґрунті, як в гетерогенному капілярно-пористому середовищі (внаслідок викидів, скидів, захоронення токсичних відходів) [1–5].

Загальний об'єм діючого металофонду країн СНГ складає 1600 млн. т: промисловість – 750; транспорт – 400; сільське господарство – 150 та ін. Найбільші втрати від корозії зазнає паливно-енергетичний комплекс (ПЕК) – 35%, сільське господарство – 20; хімія та нафтохімія – 15; металооброблення – 5; інші – 25%. Прямі щорічні втрати металу від корозії у світі перевищують

200 млрд. доларів США. Спостерігається зростання числа техногенних аварій та екологічних катастроф, що обумовлені корозійним руйнуванням металоконструкцій. Відбувається активне забруднення навколишнього середовища продуктами корозії. На підприємствах нафтогазового комплексу (НГК) – висока аварійність, що приводить до вибуху природного газу, розливів нафти, накопичення «нафтових металів» (до числа яких відносяться багато важких металів), збитки складають десятки млрд. грн [4–6]. Основною причиною аварій на магістральних трубопроводах в більш ніж 42,7% випадків є підземна корозія. Тільки на території Росії загальна маса металу, що знаходиться під землею перевищує 200 млн. т, а поверхня металічних споруд, що піддається корозійному впливу ґрунту, складає більш ніж 1,5 млрд. м² [3]. Важливе значення має мікробіологічна корозія під впливом анаеробних (SO_4^{2-} –редуючих –СРБ) та аеробних (тіобактерій – ТБ) [3–7]. В

результаті накопичується в ґрунті, воді стимулятор корозії, наводнювання – H_2S (при дії СРБ) та H_2SO_4 (до 10%) – при дії ТБ. Наводнювання часто більш небезпечно, ніж корозія. З ним пов'язані воднева крихкість, воднева втома – найнебезпечніші види корозійно-механічного руйнування технічних споруд, інженерних комунікацій. Сумарна довжина магістральних газо-, нафто-, продуктопроводів та ін. лише в Росії складає 2 млн. км. Україна насичена наземними, підземними, підводними магістральними нафто-, газо- та продуктопроводами (40 тис. км). Тільки по Чернігівській обл. проходить 440 км нафто- та продуктопроводів з 48 переходами, з підвищеною вразливістю (через автошляхи – 34, водні перешкоди та залізниці – по 7), 60% з них з терміном експлуатації понад 30 років.

Отже, набуває важливого значення інтегральне оцінювання техногенного впливу на довкілля, яка включає такі показники [8–11]: сумарні показники небезпеки техногенного забруднення (ТЗ) атмосферного повітря – K_{HS} ; ТЗ ґрунту важкими металами (ВМ) – Z_c ; акумуляції ВМ в рослинах – K_{ac} ; індекс забруднення води – ІЗВ та його вплив на малоциклову втому (МЦВ) конструкційних матеріалів (КМ) в поверхневих водах (р. Десна, Стрижень, Білоус) – β_C^N, β_H^N (корозійне та наводнювальне середовище, $i_K=0,1 A/cm^2$); показник тривкості КМ в забрудненому ВМ ґрунті – K_{KM} , за групами тривкості (1–6) та десятибальною шкалою, та інтегральний показник небезпеки ТЗ – I_n [8–14].

Методичні аспекти

Метою даної роботи було визначення інтегрального оцінювання екологічного стану території м. Чернігова, сформованого техногенним забрудненням атмосферного повітря, водойм, ґрунту екологічно небезпечними підприємствами ПЕК – ЧТЕЦ ТОВ фірми «ТехНова», в порівнянні з ЧВО «Хімволокно», «ЧеЗаРа», встановлення кореляційних залежностей між інтегральними показниками та розробка комплексних технічних засобів захисту техноприродних систем із забезпеченням позитивного синергічного екологічного ефекту. В роботі використано стандартні методики фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження, фізико-механічних випробувань (ІЧ-, ПМР-, Оже- та X-спектроскопія; гравіоломометрія, фотометрія, електрохімічні та адсорбційні виміри, випробування на корозійне розтріскування, водневу деградацію, малоциклову втому (основні критерії експлуатаційної надійності металокопункції)) [11,12]. Експерименти проведені на вуглецевих (Ст. 10, 20, 45) та низьколегованих сталях (40Х, 65Г та ін.), а також Al-сплавах (Д16Т, АД1) та В–Al-композитах.

Для захисту технічних споруд, комунікацій, що працюють в природному середовищі та, власне, самого середовища від забруднення важкими ме-

талами (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn та ін.), тобто для захисту техноприродних екосистем, використовували сукупність хімічних (металохелатування) [14] та фізико-хімічних методів (адсорбція, іонний обмін на цеоліті). Металохелатування здійснювали за допомогою синергічних захисних композицій (СЗК) на вторинній сировині із синергічними добавками – СД (похідні імідазолу, тіазолу, як полідентатні ліганди – моно-, бі- та тригетероцикли – ПТЦ), з утилізацією відходів хімічних виробництв (капролактаму – К, МП та ін.). Експериментальні дані обробляли методами математичної статистики, з використанням стандартної похибки S , яка становить при $n=6$, $t=2,75$ й довірчої ймовірності 0,95 – $S=+5-10\%$. Визначали також коефіцієнт кореляції r регресійним аналізом за методом найменших квадратів. Малоймовірні дані відкидали з урахуванням Q-критерію.

Результати експериментів та їх обговорення

Результати експериментів надані в табл. 1, 2 та на рис. 1, 2. Звідки видно, що екостан ТПС з найбільшою небезпекою спостерігався для ЧТЕЦ (критичний екостан). Для ЧХВ – передкризовий, ЧеЗаРа – незадовільний. Встановлено кореляції між корозійною тривкістю сталі 20 K_{KM} та екостаном ТПС (рис. 1) та між коефіцієнтами впливу поверхневих вод та ІЗВ для різних конструкційних матеріалів. З підвищенням техногенного забруднення поверхневих вод зростають β_H^N при випробуванні на малоциклову водневу втому. Привертають увагу мінімальні коефіцієнти впливу поверхневих вод на В–Al-композит: β_H^N 1,2–1,4 рази менше ніж на сталі, а з СЗК – в 1,1–1,5 разів. Це можна пояснити участю у металохелатуванні В-волокон. В – сильний акцептор неподіленних e-пар (малий R, 2 вільні орбіталі у незбудженого атома ($2s^2 2p^1$) та одна у збудженому ($2s^1 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$) – sp^2 -гібридизація). Для В характерно утворення гетероатомних полімерів. В якості стабілізаторів ланцюгів виступають донори e – O-, N-, S-атоми СД. Їх участь у металохелатуванні підтверджено зміщенням смуг валентних коливань у групуванні ОН, NH та ін. в ІЧ-спектрах, в низькочастотну область на 120–185 cm^{-1} . Утворюються донорно-акцепторні s-, p-зв'язки. Останні стабілізують sp^2 -гібридний стан, зменшуючи довжину зв'язків В–О, В–N та ін, зміцнюючи їх. Акти-

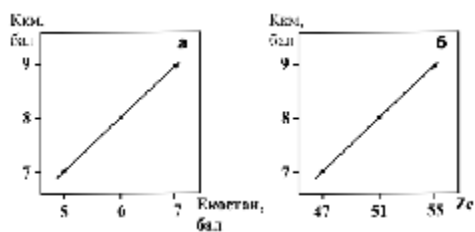


Рис. 1. Кореляційні залежності на сталі 20: а – $K_{KM}=f$ (Екостан, бал), $r=0,98$; б – $K_{KM}=f(Z_c)$, $r=0,91$

візується утворення борорганічних полімерів $[BL_4]n$. Металохелатування ініціюється також за рахунок вільних p - і d -орбіталей Al. Це підсилює поверхневе металохелатування та підвищує захист В-АІ-композитів в поверхневих водах.

Таблиця 1
Інтегральне оцінювання екостану ТПС (в балах)

Показники небезпеки ТЗ	ТПС		
	ЧТЕЦ	ЧеЗаРа	ЧХВ
1. $K_{H\Sigma}$	10	6	9
2. Z_c	56	46	51
3. K_{ac}	4,9	3,9	4,0
4. K_{KM}	9	7	8
5. I_H	80	63	72
6. Бал ТЗ	7	5	6
7. Екостан ТПС	критичний	незадовільний	передкризовий

Таблиця 2
ІЗВ та β_H^N

Річка	ІЗВ		β_H^N	
	без СЗК	із СЗК	без СЗК	із СЗК
1. Стрижень	3,5	1,1	3,6	2,2
2. Стрижень	5,1	1,5	4,7	2,5
3. Десна	4,4	2,2	4,3	2,8
4. Білоус	5,9	2,7	5,0	3,1

Прімітка: 1, 4 – 1 км, нижче міста; 2, 3 – в межах міста; β_H^N : 1 – В-АІ-композит, 2 – сталь 10; 3 – ЧОХ; 4 – сталь 20; СЗК – 5 г/л (СД – 1 ммоль/л)

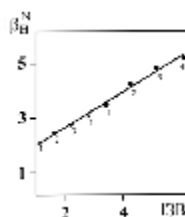


Рис. 2. Кореляційна залежність $\beta_H^N = f(IЗВ)$, $r=0,92$ (за табл. 2). Без захисту (●), із СЗК (*)

Разом з тим, утворення нерозчинних металохелатів важких металів переводить їх рухому форму у нерухому, що сприяє очищенню ґрунту від ВМ та унеможлиблює акумуляцію рослинами. Додавка цеоліту до СЗК підвищує ступінь очищення ґрунту від ВМ за рахунок дії як полярного адсорбента та активного катіоніту (знижується концентрація вільних катіонів ВМ).

Висновки

1. Визначене інтегральне оцінювання екостану ТПС на прикладі 3-х екологічно небезпечних підприємств м. Чернігова.

2. Встановлено кореляційні залежності між інтегральними показниками техногенного забруднення та корозійної тривкості та витривалості сталі в забруднених ВМ ґрунті та поверхневих водах.

3. Показано, що за допомогою СЗК можна здійснити захист ТПС від техногенного забруднення та корозійного руйнування, за рахунок металохелатування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Защита окружающей среды в НГК. – М.: ВНИИОЭНГ, 2000. – № 2-3. – 33 с.
2. Глазов Н.П. Подземная коррозия трубопроводов, ее прогнозирование и диагностика. – М.: РАО «Газпром», 1996. – 91 с.
3. Сидоренко С.Н., Черных Н.А. Коррозия металлов и вопросы экологической безопасности магистральных трубопроводов. – М.: РУДН, 2002. – 83 с.
4. Гриценко И.А., Аكوпова Г.С., Максимов В.М. Экология. Нефть и газ. – М.: Наука, 1997. – 598 с.
5. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: ВШ, 2002. – 334 с.
6. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. – М.: РУДН, 2002. – 140 с.
7. Розанова Е.П., Назина Т.Н. Сульфатвосстанавливающие бактерии (систематика, метаболизм) // Успехи микробиологии. – М.: Наука, 1989. – Вып.23. – С.191-226.
8. Рудько Г.І., Адаменко О.М. Конструктивна гео-екологія: наукові основи та практичне втілення. – К.: Маклаут, 2008. – 320 с.
9. Екологічна безпека та охорона НС / Ред. О.І. Бондаря, Г.І. Рудька. – К.: ЕКМО, 2004. – 423 с.
10. Хільчевський В.К. Водопостачання та водовідведення. Гідрологічні аспекти. – К.: ВЦ «КУ», 1999. – 319 с.
11. Екологічна безпека техноприродних екосистем в умовах техногенного впливу важких металів / Старчак В., Бондар О., Пушкарьова І. та ін. // Фіз.-хім. механіка матер. – 2010. – Спецвип. – № 8. – Т.2. – С.815-821.
12. Панасюк В.В. Фізико-хімічна механіка конструкційних матеріалів: здобутки та перспективи // Сучасне матеріалознавство XXI ст. – К.: Наук. думка, 1998. – С.565-589.
13. Доповідь про стан НПС в Чернігівській обл. за 2010 рік. – Чернігів: Мінприроди України, ДУ ОНПС в ЧО, 2010. – 246 с.
14. Старчак В.Г., Алексеенко С.А., Буяльская Н.П. Роль гетероатомов в образовании металлохелатных наноструктур при поверхностной модификации материалов // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – № IV-XII. – С.70-84.

Надійшла до редакції 20.05.2011