

*Валентина СТАРЧАК, Ірина ПУШКАРЬОВА, Григорій МАЧУЛЬСЬКИЙ,
Олександр ЯКОВЕНКО, Алла ОСОВИК*

**ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ ДОВКІЛЛЯ ТА
ТЕХНОГЕННО-ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ
ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

*Чернігівський державний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка
Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013, Україна*

**V. STARCHAK, I. PUSCHKARYOVA, G. MACHULSKI,
O. YAKOVENKO, A. OSOVIK**

**THE TECHNOLOGICAL METHODS PROVIDING OF ENVIRONMENT QUALITY
AND TECHNOGENOUS-ECOLOGICAL SAFETY OF METALLOCONSTRUCTIONS
OF ECOLOGICAL-DANGEROUS PRODUCTIONS**

*Chernigiv State Educational University named T.G. Shevchenko
53, Getmana Polubotka, Chernigiv, 14013, Ukraine*

ABSTRACT

The work is devoted to the development of the effective environment manners from the corrosion contaminations and technogenous damages and ecologic catastrophes by direct and undirect technological methods of the ecotechnology improvement of the protection metalloconstructions from the aggressive mediums influence of the ecological dangerous productions (oil-and-gas complex, heat-and-power engineering, pipeline transportation a.o.) and environmental contaminations prevention (air, water basin, soil, flora, fauna and natural landscapes). It is showed the synergist influence non-conditional pharmpreparations in a compound of protection compositions on the region waste production.

It is established the kinetic and thermodynamic regularities of the adsorption processes as the scientific ground: choise of synergists in the compositions for protection metalloconstructions from corrosion-mechanical failure and the technogenous damages prevention.

KEY WORDS: *technological environmental manners, ecotechnology, utilization waste, pharmpreparations, adsorption, synergist protection compositions.*

ВСТУП

Екологічна небезпека, яка виникає під час техногенних аварій, безпосередньо пов'язана з дією агресивних робочих середовищ на металоконструкції (підземні, підводні, наземні, технічні споруди) та їх руйнуванням [1-6].

Корозія технічних споруд екологічно небезпечних виробництв ЕНВ, особливо підземних, підводних, є однією із суттєвих причин забруднення довкілля, порушення збалансованого природокористування, підвищення числа техногенних аварій та простоїв промислового обладнання, поривів трубопроводів та виникнення небезпеки не тільки втрат корисного продукту, але й забруднення довкілля продуктами корозії, відходами виробництва [1-8].

Накопичення продуктів корозії в ґрунті впливає на екологічну рівновагу, зокрема на рослинний, тваринний світ, людину. Так, накопичення сполук хрому в ґрунті пригнічує фіксацію азоту повітря рослинами, знижує врожай злакових (пшениці, жита), надлишок сполук міді знижує стійкість до засухи, зменшує вміст вітаміну С в овочах, крохмалю, білків – в бобових. Сполуки V, W, Tl, Ni знижують активність гідролітичних ферментів мікрофлори ґрунту, що негативно впливає на його самоочищення [4-9].

Багато із накопичених в ґрунті сполук V, Ni, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Co, Fe та ін. каталізують органічні та неорганічні реакції. В результаті можна очікувати непередбачуваний характер екологічної небезпеки. Так, сполуки Co, Fe здатні утворювати комплекси з киснем, які далі вступають в різні реакції з органічними сполуками та порушують ферментативні процеси. Сполуки V, Ni – супертоксиканти XXI сторіччя. V інгібує 13 ферментативних систем, Ni – викликає рак легенів, носу, горла і т.п. [4-9].

Антропогенні забруднення довкілля містять катіони-, аніони-активатори, що здатні прискорювати як загальну корозію, так і корозійно-механічні руйнування металоконструкцій: водневу деградацію – ВД (VD), корозійне розтріскування (stress-corrosion) – КР (SC), малоциклового втому (low-cycle fatigue) – МЦВ (LCF) [2,3,10,11]. Так, корозійному розтріскуванню аустенітних неіржавіючих сталей сприяє наявність в середовищі аніонів Cl⁻, Br⁻ OH⁻ [10]. Фосфати, борати, оксалати – інгібітори загальної корозії в лужному середовищі, але є активаторами водневої крихкості високоміцних сталей ($\sigma_b = 1700, 2700$ МПа), а нітрати – активатори загальної корозії, найбільш ефективно інгібують ВД сталі [11]. Таким чином, корозійна ситуація виявляє значний вплив на стан екосистем [10-12].

Для забезпечення якості навколишнього середовища та техногенно-екологічної безпеки технічних споруд використовують технологічні методи захисту довкілля [13]. Розробка та вдосконалення технологічних процесів (прямі, непрямі технологічні методи) з мінімізацією забруднення довкілля – стратегічний шлях вирішення задач техногенно-екологічної безпеки та запобігання техногенних аварій.

Одним з ефективних технічних засобів захисту довкілля від накопичення продуктів корозії є універсальний метод протикорозійного захисту – інгібіторний захист. Агресивність природних, технологічних середовищ можна значно знизити захисними композиціями, як добавки в електроліти та лакофарбові покриття [14-17]. Утилізація відходів хімічного виробництва для їх виготовлення є традиційно актуальною в протикорозійному захисті технічних споруд [14-17]. Більшість промислових інгібіторів, лакофарбових покриттів на основі рідких епоксидних смол (ЕПС) та ін. – це композиції створені при використанні вторинних ресурсів. Залучення технологічних відходів в систему забезпечення техногенної безпеки експлуатації технічних споруд дозволяє розширити сировинну базу та асортимент захисних композицій, зменшити забруднення довкілля неутілізованими відходами та знизити витрати на захоронення відходів.

Ефективний протикорозійний захист є основою комплексного керування техногенною безпекою екологічно небезпечних виробництв (ЕНВ) на локальному, регіональному та глобальному рівнях [14-18]. У цьому ракурсі набуває великого значення, особливо для екологічно небезпечних виробництв, удосконалення існуючих методів і створення нових технологічних процесів у протикорозійному захисті, що сприяє екологічній рівновазі. Забезпечення цих виробництв засобами захисту складає всього 3...4%, що зумовлено дефіцитністю сировини і високою вартістю імпортованих матеріалів (Esso, Servo та ін.), які не забезпечують в повній мірі захист від КМР, притаманних трубопроводному транспорту, обладнанню ЕНВ.

Мета даної роботи – розробка ефективних синергічних захисних композицій (СЗК - SPC) із залученням некондиційних (за строком вживання) фармпрепаратів – НФП (NPhP), як синергістів – синергічних добавок – СД (SA) на основі моно-, ди- та три- гетероциклів – N-, S-, O- ГТЦ (НТС) разом з відходами виробництва (К – відход ЧВО „Хімволокно”, МП – ГХП „Азот”, КВС – ЗКХЗ та ін.) [14-18].

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проведені на вуглецевих (Ст.20,45), низьколегованих: 15Г2АФЮ (15G2AFU), 16ГНМА, 30ХГСНА, 65Г (16GNMA, 30ChGSNA, 65G) та високолегованих сталях (Х18Н10Т – Ch18N10T), Al- та Ti- сплавах. Агресивні середовища (рН 0...7): хлоридні, сульфатні електроліти, насичені H₂S, NACE, витяжки з ґрунтів, з високою корозійною активністю 0,5...5 мм/рік (ґрунти значної засоленості в анаеробних умовах, в присутності сульфатредуючих бактерій та в аеробних – у присутності тіобактерій) [19].

Вибір СД (SA) в СЗК (SPC) проведено на основі комплексного системного кореляційного аналізу ”Електронна структура молекул, катіонів, аніонів ПАР та активних угруповань (в складі

відходів виробництва, споживання), їх термодинамічні властивості (MNDO-PM-3) – кінетичні, термодинамічні параметри адсорбції ПАР (SAS), парціальних спряжених процесів корозії металів під напруженням (катодних, анодних процесів електрохімічної корозії та хімічної корозії)”. Адсорбцію вивчали чотирма незалежними методами (σ , E криві, $\Delta i = f(lgt)$; $Z = f(lgc)$; $K_{sp} = f(\Delta Ip)$ [14-17].

У роботі використано масо- та волюмометрію, електрохімічні дослідження (потенціостат П5827М), фізико-механічні випробування на корозійне розтріскування (stress-corrosion), малоциклову втому – МЦВ (LCF) на ІП-2, за стандартними методиками [14-18].

Підвищення корозійної стійкості та екологічної безпеки конструкційних матеріалів за рахунок модифікації поверхні металохелатними плівками підтверджено спектральним аналізом: Оже-, ІЧ- та X-ray-спектрами (Jamp-10s, UR-10, Superprobe-733 Jeol) та прогнозною оцінкою техніко-економічної та соціально-екологічної ефективності захисту металовиробів [14-18].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментів представлено на рис. 1, 2 та в табл. 1, 2.

Таблиця 1. Парціальні коефіцієнти захисту сталі 15Г2АФЮ в HCl+H₂S, pH 1 з СД (НФП)

Table 1. Partial protection coefficients steel 15G2AFU in HCl +H₂S, pH 1 with SA (NPhP)

SA- NPhP	γ_c	γ_k	γ_a	γ_{ch}	γ	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
NPhP 1	3,6	3,4	3,5	6,9	10,5	1,8	1,7	5,8	1,2
NPhP 2	5,2	3,9	4,9	7,0	12,2	1,9	1,9	8,0	1,4
NPhP 3	6,3	5,3	5,8	8,3	14,6	2,2	2,0	8,9	1,5

Сумарний γ відповідає вимогам стандарту на інгібітори (In) корозії ($Z = 90,5...93,2\%$). Досить високі значення Z , що збільшуються при підвищенні температури (20...60 °C) до $Z = 95,1...97,3\%$, свідчать про хемосорбцію In на поверхні металу, з утворенням стійких металохелатних комплексів. В їх утворенні приймають участь тіазольні (Tz), бензольні (Ph), імідазольні (Im) кільця, активні реакційні центри – РЦ (гетероатоми N, S). Це обумовлює полідентатність лігандів і сприяє утворенню наномасштабної плівки із металохелатів. Про це свідчать:

- дані Оже-спектрів: за швидкістю проникнення електролітів (0,4...0,6 нм/хв) визначено товщину захисної плівки (40...50 нм – наномасштабна), показано збагачення поверхні сталі вуглецем на 20...25% внаслідок утворення наномасштабного поверхневого металохелатного комплексу. Ця наномасштабна плівка з великим вмістом вуглецю є перешкодою для виходу атомів (іонів) заліза на поверхню сталі;

- дані ІЧ-спектрів: зміщення частот валентних коливань характеристичних груп C=N, C=C та ін. (ν , cm^{-1}), при утворенні металохелатів, в низькочастотну область на 70...120 cm^{-1} ;

- результати рентгеноспектрального аналізу: кратність збільшення вмісту комплексотворювачів – центральних атомів металу, а також лігандних атомів (вуглецю, азоту) в шарі 3мкм при металохелатуванні, в порівнянні з такими без захисту, складас, в залежності від хімічного складу сталі:

Fe	Mn	Cr	Ni	V	Cu	C	N
2...2,3	1,5...2	2,5...3,1	1,5...1,7	1,6...1,8	2,7...3,3	5...7	2...2,5

Із рис.1 видно, що поверхнева активність збільшується (поверхневий натяг знижується) із підвищенням електронної густини на піридиновому атомі N (крива 1). Спад струму при $E_x = const$ (-0,6 V) більший у НФП 3, що вказує на більш активну адсорбцію (хемосорбцію) In. Кореляційна залежність $\Delta i = f(lgt)$ свідчить про переважний блокувальний механізм дії In (НФП 3) і підтверджує дані табл.1 ($\gamma_3 > \gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_4$).

Кореляційні залежності (рис. 2) вказують також на хемосорбційний механізм інгібування: меншому значенню резонансного потенціалу ΔIp відповідає максимальне значення K_{sp} (коефіцієнта гальмування stress-corrosion – K_{sc}) – крива 1, рис.2. Разом з тим, кореляційні залежності Z , $K_{sp} = f(lgc)$ свідчать також про блокувальний механізм інгібування (криві 2, 3).

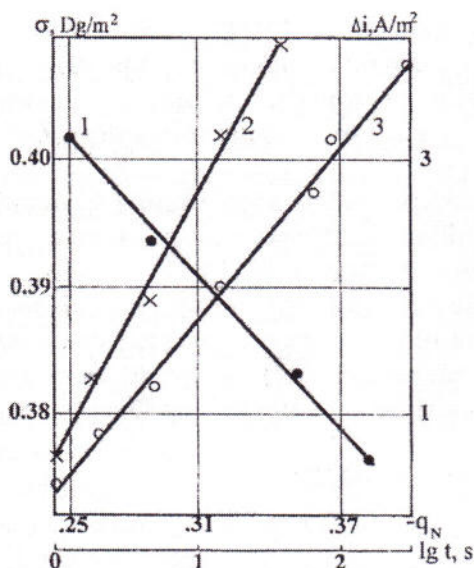


Рис. 1. Кореляційні залежності
 1 – $\sigma = f(q_N)$, N-піридиновий атом N (σ – при E_c), HCl, pH 1
 2, 3 – $\Delta i = f(\lg t)$, 2 – NPhP 3
 3 – NPhP 1, сталь 15Г2АФЮ,
 Іп – N-ГТЦ, HCl+H₂S, pH 1.

Fig.1. Correlating dependences
 1 – $\sigma = f(q_N)$, N-Pyr. atom N (σ – at E_c), HCl, pH 1,
 2, 3 – $\Delta i = f(\lg t)$, 2 – NPhP 3
 3 – NPhP 1, steel 15G2AFU
 Іп – N-HTC, HCl+H₂S, pH 1.

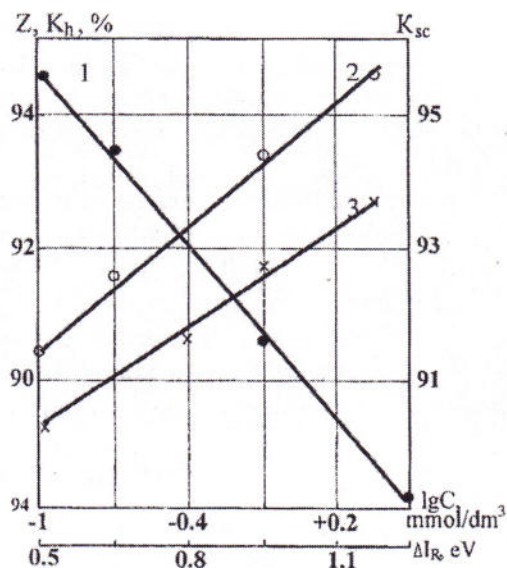


Рис. 2. Кореляційні залежності
 1 – $K_{кр} = f(\Delta I_p)$, Іп – N-ГТЦ, сталь 65Г, NACE
 2, 3 – $Z, K_h = f(\lg C)$, Іп – N-ГТЦ, сталь 20, Z – в
 10% HCl, K_h – NACE.

Fig. 2. Correlating dependences
 1 – $K_{sc} = f(\Delta I_r)$, Іп – N-HTC, steel 65G, NACE.
 2, 3 – $Z, K_h = f(\lg C)$, Іп – N-HTC, steel 20,
 Z – in 10% HCl, K_h – NACE.

Таблиця 2. Ефективність підвищення техногенно-екологічної безпеки сталі 30ХГСНА в NACE

Table 2. Technogenous-ecological safety efficiency increasing (steel 30ChGSNA) in NACE

SPC	Z, %	K _h , %	K _{sc}	γ_{syn} (за β)
SPC 1	90...92	83...84	75...78	1,4
SPC 2	93...94	85...87	92...94	1,7
SPC 3	95...96	88...90	101...105	2,0

^x/ SPC 1,2,3 – К + NPhP 1,2,3 (1:1), 2g/dm³; Z та K_h – ступінь захисту від корозії та малоциклової водневої втоми, K_{sc} – коефіцієнт гальмування корозійного розтріскування, γ_{syn} (за β) – коефіцієнт синергізму, $\gamma_{syn} = [\sum \beta_i - (n-1)] / \beta_{SPC}$; β_i – коефіцієнт впливу середовища в NACE компонентів SPC, при випробуванні на МЦВ [11-17].

Експерименти показали, що SPC ефективні і для захисту Al-, Ti-сплавів. Вони дають позитивні результати і у випадку ґрунтової корозії. Вміст сульфатредуючих та тіобактерій зменшується на 1...1,5 порядків, що свідчить і про їх біоцидну дію. Очевидно, це пов'язано з взаємодією сульфгідрильних груп ферментів бактерій та блокуванням окисно-відновних процесів в їх клітинах. Важливу роль тут також відіграє полідентатність хелатуючих лігандів, що утворюють макроциклічні комплекси, з утворенням декількох металоциклів, та металохелати з π -зв'язками. Із введенням полярних замісників у Ph, Іп, Тз-кільця (NH₂-, NO₂- груп, Cl- замісника) біологічна активність збільшується. Одержані результати вказують на перспективу використання розроблених СЗК для захисту трубопровідного транспорту (магістральних нафто-, газо- та продуктопроводів), загальна протяжність яких в Україні складає понад 40 тис.км [19], із запобіганням техногенних аварій та екологічних катастроф. Характерно, що NPhP забезпечують ефективний захист і в складі досліджених захисних покриттів на епоксидній смолі ЕД-20, модифікованій К, МР, КВС (Z = 95...97, K_{ch} = 89...91%).

Екологічні переваги розробленої SPC з NPhP встановлені за індивідуальними та сумарним індексами токсичності (K₂): K₂ > 10 (4 клас небезпеки – малонебезпечні матеріали). Тоді як

ХОСП-10, НДА, МСДА - 2 клас і т.і. [4-9, 13-18]. Очікувана техніко-економічна та соціально-екологічна ефективність утилізації відходів для поверхневої модифікації сталі металохелатуванням – E, визначена за рекомендаціями, у виробника та споживача [6, 14, 20]:

$$E = \sum_{i=1}^6 Ei . \text{ Вона складає } 55...76 \text{ грн/рік.}$$

ВИСНОВКИ

Таким чином, ефективними засобами охорони довкілля від техногенного забруднення та запобігання техногенних аварій є вдосконалення екотехнологій інгібіторного захисту металоконструкцій, з утилізацією відходів виробництва та споживання і забезпеченням синергізму дії компонентів у складі синергічних захисних композицій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Промышленность Украины: путь к энергетической эффективности. – Киев: Е.С. – Energy Centre Kiev, Ukraine, Denmark, 1995. – 197 с.
2. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя / Відповід. редактор – акад. І.К. Походня. – Київ: Наук. думка, 1998. – 658 с.
3. Механіка руйнувань матеріалів і міцність конструкцій / Під. ред. акад. В.В. Панасюка. – Львів: Каменяр, 1999. – Т.1. – 352с., Т.2. – 346с., Т.3. – 286 с.
4. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні. – К.: Мін. охор. НПС та ядерної безпеки, 1995. – №3. – 110 с.
5. Дорогунцов С., Федорищева А. Виробництва підвищеного техногенного ризику – джерело формування конфліктів в Україні // Економіка України. – 1995. - №9. – С. 14-23.
6. Козьменко С.Н. Экономика катастроф. – К.: Наук. думка, 1997. – 203 с.
7. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – М.: ВНИИОЭНГ, 2000. – № 2-3. – 33 с.
8. Екосередовище і сучасність / С.І. Дорогунцов, М.А. Хвесик, Л.М. Горбач та ін. – К.: Кондор, 2006. – 424 с.
9. Давыдова С.Л., Тарасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты ХХІ века. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.
10. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
11. Маричев В.А. Активирующее и ингибирующее действие анионов на водородное охрипчивание при коррозионном растрескивании высокопрочных сталей // Защита металлов – 1985. – Т.21. – № 5. – С.704-708.
12. Старчак В.Г. Влияние коррозионной ситуации на состояние экосистем // Ж. Монтажные и спецработы в строительстве. – 1992 – № 10. – С.11-12.
13. Дуганов Г.В. Охрана окружающей среды. – К.: ВШ, 1989. – 304 с.
14. Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій модифікацією їх поверхні в протикорозійному захисті / В.Г. Старчак, Н.П. Буяльська, С.Д. Цибуля та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – Спецвипуск № 4. – 2004. – Т.2 – 738-741.
15. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1996. – 141 с.
16. Starchak V.G., Gruzнова S.V., Tchibula S.D. The ecology safety, life increasing of the construction materials by a nanoscale metallochelating // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – К. IPM NASU, 2007. – P.1042 – 1045.
17. Старчак В.Г. Резерви економії металоресурсів. К.: Тов-во Знання УРСР, 1983. – 48 с.
18. Екологічне управління / В.Я. Шевчук, Ю.М. Сагалкін, Г.О. Білявський та ін. – К.: Либідь, 2004. – 432 с.
19. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – К.: Академперіодика, 2007. – 322 с.
20. Методические рекомендации по определению ущерба от коррозии и выявлению его влияния на технико-экономические показатели предприятия. – М.: ВАКОР, 1990. – 39 с.