

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису

ПЕРЕСУНЬКО Любов Федорівна

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ ТА МЕТАЛУРГІЙНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ В АНТИКОРОЗИЙНИХ ПОКРИТТЯХ ПО СТАЛІ СТ.3

ІІ.00.ІІ - охорона навколишнього середовища та
раціональне використання природних ресурсів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Макіївка - 1995



00777435 (X)

академії будівництва та

архітектури (м. макіївка)

Наукові керівники -

доктор хімічних наук,
професор Висоцький Д.Б.
доктор технічних наук,
професор Горохов Є.В.

Офіційні опоненти -

доктор технічних наук,
професор Висоцький С.П.
доктор хімічних наук,
професор Савьолова В.А.

Провідна установа -

Київський політехнічний інститут

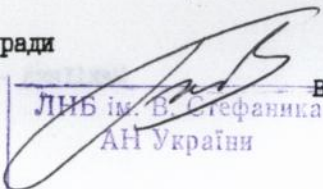
Захист дисертації відбудеться "23" 03 1995 року
о ^{13⁰⁰} годині на засіданні Спеціалізованої ради Д 27.01.01
при Донбаській державній академії будівництва та архітектури за
адресою: 339023 м. Макіївка, вул. Державіна, 1.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донбаської державної
академії будівництва та архітектури.

Автореферат розісланий "22" 02 1995 року.

Вчений секретар Спеціалізованої ради

доктор технічних наук, професор


ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

В.І.Братчун

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Небезпечна екологічна ситуація в регіоні Донбасу та взагалі на Україні обумовлена постійним накопиченням промислових відходів, які забруднюють водний та повітряний басейни, відчужують тисячі гектарів родючих земель та загрожують усьому живому. Забруднення навколишнього середовища, посилення його агресивності завдає великі втрати народному господарству та економіці країни (наприклад, кожен рік корозія виводить з ладу 20% металофонду України). Корозія викликає руйнування металевих, залізобетонних та інших будівельних конструкцій, скорочує вік використання обладнання, транспортних засобів, спричиняє аварії трубопроводів. Виникаючи при цьому небезпечні ситуації ускладнюють й екологічні умови.

У зв'язку з цим захист металоконструкцій від корозії є актуальною проблемою, вирішувати яку можна через пошук нових засобів утилізації відходів в антикорозійні матеріали (в тому числі інгібітори корозії та захисні покриття), що зменшить екологічну напруженість в регіоні та зможе дати економічний ефект внаслідок ресурсозбереження та поширення сировинної бази народногосподарського комплексу.

Мета роботи. Комплексне вирішення проблеми охорони навколишнього середовища та ресурсозбереження (металофонду України) шляхом утилізації відходів хімічної та металургійної промисловості (на прикладі відходів Красноперекопського бромного заводу, Шебекінського хімкомбінату, Макіївського металургійного комбінату) у захисні антикорозійні композиції. Визначення захисних властивостей та довговічності (часу відмови) досліджених композицій, виявлення на цій основі оптимального складу, розробка технологічного регламенту їх приготування та експериментально-промислової перевірки.

Робота була виконана у Донбаській державній академії будівництва та архітектури. Вона є складовою частиною планових тем академії: Г-2-1-86, Ф-5-91, К-6-3-91 та інш., зокрема теми Г-1-1-93 "Розробка нових технологій та методів протикорозійного захисту, діагностика та профілактика з гарантійними показниками надійності легких будівельних конструкцій".

Наукова новизна. Проведені теоретичні дослідження антикорозійних властивостей як мономерних заміщених бензиліденанілінів і стиролів, так і полімерних сполук (модифікованих та немодифікованих) на основі бутілакрилату, вінілпіридину, п-вінілфенілізотіоціанату та інших заміщених стиролів в плівках по сталі Ст.3. Розроблені за-

хисні ґрунтувальні композиції з використанням відходів Красноперекопського бромного заводу, Шебекінського хіткомбінату, Макіївського металургійного комбінату, антикорозійні властивості яких вивчалися потенціостатичним методом та методом прискорених випробувань.

Потенціодинамічним та гравіметричним методами досліджена можливість використання смолистих нітро-, аміновмісних відходів Красноперекопського бромного заводу, як інгібіторів корозії заліза в травильних розчинах. Показано, що ці відходи, та зокрема індивідуальні речовини, що входять до їх складу, являють собою "небезпечні" інгібітори, що прискорюють корозію при значно малих та значно великих концентраціях інгібіторів у травильних розчинах. Визначено інтервал концентрацій, який являє практичний інтерес. Для опису зміни захисних властивостей покриттів від часу запропонована математична модель, що дає змогу розраховувати час відмови досліджених покриттів.

Практичне значення роботи. Розроблені методи утилізації відходів Красноперекопського бромного заводу, Шебекінського хіткомбінату, Макіївського металургійного комбінату у захисні ґрунтувальні композиції. Виконані дослідження спрямовані на оптимізацію фізико-механічних та захисних властивостей розроблених композицій та були використані при розробці технічних умов та технологічного регламенту приготування протикорозійних мастик, випуск яких налагоджено на дослідному виробництві Ясиновського КХЗ.

Протягом 1992–1994 р.р. виконано поновлення захисних покриттів (з використанням мастик на основі відходів Шебекінського хіткомбінату) в середовищах з різним ступенем агресивності: 1) для структурних конструкцій покриттів заводу КРВ, м. Коломия; блочно-балочних конструкцій ангару КІПА, м. Київ (слабоагресивне середовище); 2) кранової естакади ДМЗ, м. Дружківка; монументу "Голодомор-33", м. Лубни; будинку-модулю підприємства "Моноліт", м. Макіївка (середовище середньої агресивності); 3) конструкцій покриттів травильного відділення ДМЗ, м. Дружківка; скруберів та нахилоного мосту Ясиновського КХЗ, м. Макіївка; робочих майданчиків складовища мінеральних добрив, м. Тельманово (середовище сильної агресивності).

Апробація роботи. Результати роботи доповідались та обговорювались на Всесоюзній школі-семінарі "Современные методы исследования и предупреждения коррозионных и эрозийных разрушений" (Севастополь, 1991 р.); Міжнародному симпозиумі "Физические проблемы экологии, природопользования и ресурсосбережения" (Іжевськ, 1992 р.); міжнародних конференціях "Экология промышленного региона"

(Донецьк, 1991 р., 1993 р.), "Проблеми раціонального використання соціально-економічного та природно-ресурсного потенціалу регіону (Луцьк, 1993 р.); на конгресі "Защита-92" (Москва, 1992 р.); XV-Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії "Химические проблемы экологии" (Мінськ, 1993 р.); Міжнародній науково-практичній конференції "Геологические и медико - экологические проблемы промышленно-городских агломераций" (Сімферополь, 1994 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації надруковано 2 статті та тези 9 доповідей міжнародних конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Робота складається з вступу, 5 розділів, висновків та переліку літератури. Робота викладена на 161 сторінці, вміщує 18 малюнків, 21 таблицю та додаток на 2 сторінках.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

1. Дослідження захисних властивостей низько- та високомолекулярних сполук в плівках по сталі Ст.3.

Раніше потенціостатичним методом досліджені захисні властивості плівок на основі сінплезу з добавками похідних бензиліденанілінів з загальною формулою $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-R$ (31 сполука) і 31 похідного стиролу. Інгібіруючі властивості оцінювались за величинами катодної та анодної поляризованостей електроду (b_k та b_a). Були проведені кореляції величин b_k та b_a з σ -константами Брауна. Рівняння такого типу спрямовані на визначення інгібіруючих властивостей нових заміщених сполук у рядах ароматичних азометинів та похідних стиролу.

З цієї ж метов можливо використовувати виявлену адитивність впливу замісників в молекулах інгібіторів на їх захисні властивості. При цьому розраховані середні значення адитивних інкрементів b_{xk} та b_{xa} . Доведено, що розраховані за адитивною схемою (з цими інкрементами) катодні та анодні поляризованості достатньо надійно відображують експериментальні значення (стандартне відхилення для усіх сполук $S_o=0,02$, $n=18$). Що стосується заміщених азометинів, і тим більш, діваміщених стиролів, то правило адитивності не виконується, значення інкрементів залежать від найближчого оточення та місця введення замісника, що пов'язано з великим супряженням фрагментів $-CH=N-$ та $-CH=CH_2$ з іншою частиною молекули.

У роботі розглянуто антикорозійні властивості (b_k та b_a) плівок на основі подвійних та потрійних сополімерів бутилметакрилату з п-аміно- та п-нітrostиролом, бутилметакрилату з ізотіоціанатостиролом, бутилметакрилату з вінілпіридином та заміщеними стиролу.

Вачимо, що покриття в використанні мономерних заміщених бензилденаніліну та стиролу, а також осполімерів бутілметакрилату, вінілпіридину та похідних стиролу (у тому числі і модифікованих різними реагентами) мають достатньо високий захисний ефект. Однак, у зв'язку з низькою доступністю та дороговизною таких низько- та високомолекулярних ополук, поширене використання їх на практиці в цей час неможливе. Ця обставина спонукає до пошуку дешевих аналогів цих ополук серед відходів хімічної промисловості з метою використання їх як інгібіторів в антикорозійних покриттях.

2. Використання відходів хімічної та металургійної промисловості з метою створення нових антикорозійних матеріалів та поширення сировинної бази захисних покриттів

1. На Красноперекіпському бромному заводі на одній із стадій багатоступенчатого процесу утворюється 670 кг омолостих залишків на 1000 кг сухого продукту (або при діючій потужності 300 т/рік). За технологічною схемою вони поступають у шламонаповнювач і на цей час на території заводу накоплено близько 500 т смоли. Ці відходо-суміш первинного п-1-окси-2-аміноетілнітробензолу, вторинного та третинного амінів з аналогічною будовою у співвідношенні: 19+21, 60+63, 7+8 ваг.%. На основі цих відходів розроблена Композиція 1, призначена для використання її як антирозійної мастики для ґрунтування. У даній композиції наповнювачем та пігментом були оксид кальцію та алюмінієва пудра, модифікатором - полівінілхлорид чи трансформаторна олія, які підвищують пластичні властивості та показники стійкості проти удару та міцності плівки при в'язі. У роботі наведена технологія виготовлення даної ґрунтувальної композиції та її фізичні характеристики. Ця Композиція 1 має високу властивість просякати продукти корозії, що дає можливість використовувати її для захисту металевих поверхонь без попереднього звільнення їх від іржі. Перевагу розробленої композиції у порівнянні зі стандартним промисловим ґрунтом ГФ-0119 ілюструють потенціостатичні дослідження, які наведені у роботі.

Антикорозійні властивості покриттів на базі смолистих відходів вивчалися також методом прискорених досліджень у 3% розчині NaCl. Для порівняння були досліджені промислові ґрунтовки (ГФ-0119, сурик, ХС-068, БТ-577). Розроблена ґрунтувальна Композиція 1 досліджувалась як без вторинного покриття, так і з покриттям БТ-577. Якісна оцінка стану покриттів проводилася за формулою :

$$A_3 = 0,3(A_{к} + A_{pp}) + 0,1(A_{п} + A_{р} + A_{в}) + 0,03(A_{ол} + A_{кол} + A_{кр}) + 0,01A_{с}. \quad (I)$$

де $A_{к}, A_{п}, A_{р}, A_{в}$ - відносні оцінки (у межах від 0 до 1) ступеню руйнування в результаті корозії, пухурів, розтріскування, відлущення, A_{pp} - відносна оцінка розміру руйнування, $A_{ол}, A_{кол}, A_{кр}, A_{с}$ - відносні оцінки ступеню змінення блиску, кольору, крейдування, брудотримання, які визначали за методикою Карякіної. Результати досліджень перелічених покриттів наведені у табл.1.

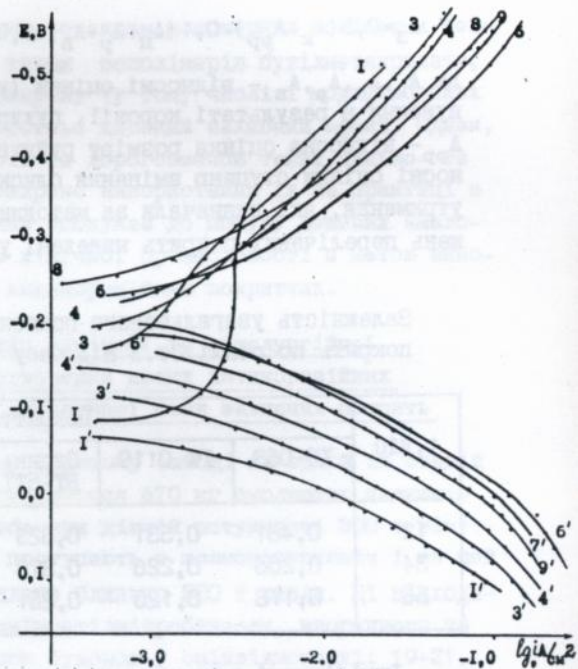
Таблиця 1.

Залежність узагальненого показника якості (A_3) захисних покриттів по сталі Ст.3 від часу при іспитах у 3% розчині NaCl

t, дів	Покриття					
	XC-068	ГФ-0119	Сурик+ БТ-577	Сурик	Композ.1	Композ.1+ БТ-577
12	0,481	0,531	0,823	0,820	0,887	0,884
34	0,206	0,226	0,378	0,732	0,536	0,809
56	0,178	0,125	0,251	0,653	0,471	0,749

Інгібіруючі властивості ароматичних нітро-, аміновмісних відходів були вивчені не тільки з метов використання їх як компонентів захисних покриттів (грунтувальний ефект), але і як можливих інгібіторів корозії для травильних розчинів (розчинений ефект). Останні дослідження проведені у кислих розчинах 20% HCl та 1 н-, 2 н- H_2SO_4 потенціодинамічним та гравіметричним методами на сталевих зразках (Ст.3). Наважку смоли розчиняли у 20% HCl при кипінні на протязі 15 хвилин (при цьому був отриманий насичений розчин 1). Концентрації розчинів 2 + 8, які були одержані при послідовному розведенні розчину 1 наведені у табл.2. Поляризаційні криві при різних концентраціях смоли одержані на потенціостаті П-5827М та наведені на малюнку 1. З експериментальних даних розраховані кінетичні показники корозії (потенціодинамічні та гравіметричні): $E_{ст}$ та $\Delta E_{ст}$ - величини стаціонарного потенціалу електроду та його змінення при введенні у розчин кислоти смоли, $b_{к}$ і $b_{а}$ - нахилення тафелівських відрізків на поляризаційних кривих (катодна і анодна поляризованості), $K_{п} = i_{с}$ - густина струму корозії або електрохімічна швидкість корозії, $K_{гр}$ - гравіметрична швидкість корозії, яка була знайдена через втрату маси зразка, $\gamma_{п}$ і $\gamma_{гр}$ - відповідні коефіцієнти інгібування (табл.2). Одержані поляризаційні криві (див. мал.1 і табл.2) свідчать, що смо-

ла, як і один з її компонентів - первинний амін, належать до інгібіторів змішаного типу при змішаному контролі. Якщо малі концентрації домішок підвищують негативне значення $E_{ст}$, тобто виникає негативний ψ_1 -потенціал, то великі концентрації, вище визначеного значення, так названої мінімальної захисної концентрації $C_{зах}^{min}$, зміщують $E_{ст}$ у позитивний бік нав'язуючи позитивне значення ψ_1 - потенціала електроду. Таким чином, при дії домішок на корозію металу згідно з теорією Антропова має місце значний адсорбційний ефект. У цілому ж, ці домішки можна охарактеризу-



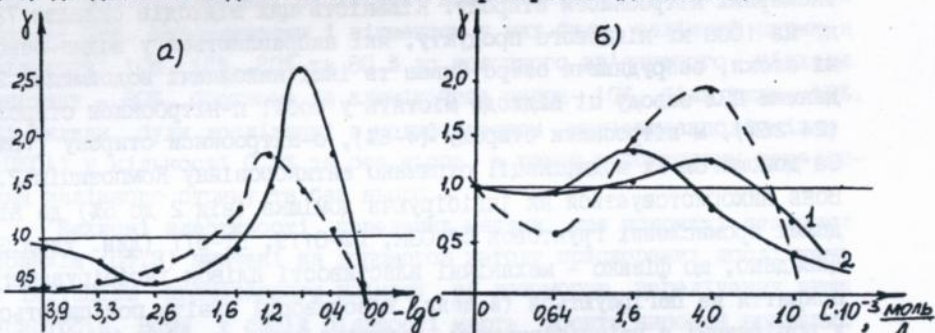
Мал.1. Поляризаційні криві для сталюого електроду при 20°C у 20% розчині HCl в залежності від концентрації сталі (у ваг. %): 1-11; 3-0,1%; 4-0,07; 6-0,003; 7-0,0005; 9-0 (франовий розчин). Таблиця 2.

Кинетичні характеристики розчинення сталі Ст.3
у 20% HCl з додатком нітро-,аміновмісних відходів

N р о з ч	C*10 ³ , ваг.%	-lgC відн	Потенціодинамія					Гравіметрія		
			-E _{ст} , мВ	ΔE _{ст} , мВ	K _п *10 ⁴ , А/см ²	b _к	b _а	γ _п	K _{гр} , г/м ² гсд	γ _{гр}
1.	1100	0,0	110	102	23,70	0,188	0,124	0,53	15,34	0,50
2.	440	0,4	130	82	6,92	0,182	0,139	1,82	7,65	1,12
3.	170	0,80	160	52	4,79	0,197	0,096	2,63	5,89	1,45
4.	70	1,20	180	32	8,32	0,228	0,095	1,51	4,69	1,82
5.	28	1,60	215	-3	13,80	0,226	0,117	0,91	6,89	1,24
6.	2,8	2,60	218	-6	20,89	0,160	0,121	0,60	11,84	0,72
7.	0,6	3,30	221	-9	15,50	0,167	0,120	0,81	13,99	0,61
8.	0,1	3,90	220	-8	13,34	0,182	0,114	0,94	15,35	0,56
9.	0		212	-	12,58	0,167	0,125	1,00	8,53	1,00

вати як "небезпечні" інгібітори, тобто в залежності від концентрації вони можуть як інгібувати, так і стимулювати корозію заліза.

Залежність коефіцієнту інгібування корозії металу у розчинах кислот від концентрації в них смолистих відходів і чистого оксиаміну наведені на мал.2(а,б). Пряма лінія при $\gamma=1$ відповідає корозії у розчинах без домішок, $\gamma>1$ - інгібування процесу, $\gamma<1$ - стимулювання його. Накладення залежностей $\gamma=f(-\lg C_{\text{відн}})$, одержаних двома незалежними методами (гравіметричним та потенціодінамічним), дозволяє знайти область перекриття і визначити інтервал концентрацій, де домішка веде себе як інгібітор корозії (див. мал.2).



Мал.2. Залежність коефіцієнту інгібування корозії заліза від концентрації: а) -смолистих відходів у 20% HCl, б)-оксиаміну: 1- в 1 н- розчині H_2SO_4 , 2- в 2 н- H_2SO_4 , — - отримана потенціодінамічним методом, - - - - гравіметричним.

Відсутність ефекту стимулювання корозії заліза при внесенні досліджених сполук в ґрунтувальні композиції пояснюється можливістю механічного захисту усієї поверхні металу плівок та попереднім відновленням присутніх нітрогруп (ще у процесі виготовлення ґрун-товок).

Стимулювання корозії при самих великих концентраціях домішок у розчинах кислот 3-1 (див. мал.1, табл.2) пояснюється зміною механізму катодного процесу, про що свідчить характер поляризаційних кривих. Видно, що катодні залежності мають явно виражені поляризаційні хвилі, які характеризуються $E_{1/2}=0,22$ В в інтервалі концентрацій 1-3 смолистих відходів (див. мал.1) та $E_{1/2}=0,29$ В; $E_{1/2}=-0,32$ В (в залежності від концентрації H_2SO_4) для чистого оксиаміну, що відповідає потенціалу відновлення нітрогрупи для ароматичних нітросполук ($E_{1/2}=0,2+0,3$ В), описаному в літературі.Таким чином, при відновленні нітрогруп оксиамін і суміш аналогічних амінів при великих концентраціях виступають деполаризаторами, які асимі-

люють електрони, вивільнені в анодному процесі, завдяки чому можливе посилення корозії.

Завдяки отриманим даним можна зробити висновок, що досліджені смолисті відходи являють собою ефективні інгібіруючі компоненти захисних покриттів та малоефективні інгібітори для травильних розчинів, тому що у цьому випадку необхідно точно контролювати концентрацію домішки як по верхній, так і по нижній границям.

2. У цеху №3 Красноперекопського бромного заводу на стадії циклізації нітрофенілхлорметилкарбінолів побічно утворюється суміш ізомерних нітроокисей стиролу. Кількість цих відходів складає 7283 кг на 1000 кг кінцевого продукту, які направляються у водно-основні стоки, забруднюючи озеро Сиваш та інші найближчі водоймища. За даними ЦЗЛ заводу ці відходи містять у собі: п-нітроокиси стиролу (24-26%), м-нітроокиси стиролу (4-6%), о-нітроокиси стиролу (70%). За допомогою їх модифікації отримано антикорозійну Композицію 2. Вона використовується як інгібіруюча домішка (від 2 до 5%) до відомих промислових ґрунтовок ФЛ-03К, ГФ-0119, БТ-577 (див. табл.3). Доведено, що фізико-механічні властивості плівок інгібірованого покриття не погіршуються (а деякі властивості навіть поліпшуються) у порівнянні з неінгібуваним. Наведені ґрунтувальні композиції, що нанесені на протравлену поверхню Ст.3, досліджувались у 4-х камерах: АС-2 (SO₂, соляний туман 3% NaCl), ШП-1 (кварцова лампа, T°C=30°C, дощ); холодильній установці (T°C від -1° до -30°C); гідростаті (пара, T°C=40°C). Таким чином, були задані умови промислового клімату. Дослідження мали циклічний характер по 4 доби кожний цикл. Оцінку покриттів здійснювали за формулою (1). Отримані дані на-

Таблиця 3.

Залежність узагальненого показника якості A_3 захисних покриттів на основі ґрунтовок ФЛ-03К, ГФ-0119, БТ-577 від концентрації антикорозійної домішки - Композиції 2 (досліджених за циклом "промислової атмосфери").

t, діб	ФЛ-03К			ГФ-0119			БТ-577		
	0%	2%	5%	0%	2%	5%	0%	2%	5%
16	0,877	0,981	0,981	0,917	0,967	0,967	0,901	0,703	0,730
24	0,871	0,935	0,881	0,917	0,796	0,967	0,841	0,523	0,712
40	0,691	0,857	0,745	0,851	0,785	0,691	0,512	0,505	0,671
60	0,659	0,857	0,655	0,785	0,701	0,581	0,391	0,401	0,671
76	0,647	0,851	0,851	0,631	0,555	0,669	0,581	0,259	0,585

ведені в табл.3. Грунтовки з використанням Композиції 2 призначені для захисту чорних металів, які експлуатуються у середовищах слабкої агресивності. Вони були досліджені й у натуральних умовах.

3.Вищі кислоти, їх солі та ефіри є ефективними компонентами для мастик, що обумовлено їх мастикоподібними (завдяки довгого вуглеводневого радикалу) та інгібіруючими (завдяки карбоксильних груп) властивостями. У зв'язку з цим були запропоновані засоби утилізації кубових залишків виробництва синтетичних жирних кислот (СЖК) Шебєкінського хімкомбінату, що уявляють собою фракцію C_{20} і вище.

У роботі наведені рецептури восьми антикорозійних мастик на основі СЖК. Наповнювачем і пігментом у них були залізний сурик в кількості 10%, 15%, 20% та 80 % до головного зв'язуючого, відходи мартену - 80%, бронзова та алюмінієва пудри- 10%, біла сажа -10%. Ці склади були досліджені з модифікатором поліетиленполіаміном (ПЕПА) у кількості 0,5% та без нього, а також з повторним нанесенням залізного сурику та без нього.

Захисні властивості наведених мастик при покритті сталевих зразків (Ст.3) вивчені за допомогою методу прискорених досліджень з імітацією промислового клімату за допомогою перелічених вище пристроїв. Вони у своїй більшості мають досить високий показник A_3 (0,6-0,8) після 70 діб досліджень та по довговічності не гірші за промислові ґрунтовки.

4.Головними залишками підприємств металургійної промисловості є пилоподібні відходи. Особливу небезпеку такі відходи являють у регіоні Донбасу, де велика концентрація металургійних комбінатів. Зокрема, на Макіївському металургійному комбінаті (ММК) при виробництві сталі у мартенівських цехах за одну плавку (500 т. сталі) викидається 12+20 т. (або 60 т. у добу) пилоподібних відходів, які являють собою суміш оксидів різних металів і неметалів. Оскільки значна частина в них це оксиди заліза, то доцільним є заміна ними залізного сурику при наповненні захисних покриттів. З експериментальних даних видно, що такі покриття є одними з найкращих.

3. Прогнозування довговічності захисних покриттів.

Для опису зміни захисних властивостей покриттів за часом запропоновано п'ять математичних моделей: 1 - лінійна $A_3=1-at$, 2- гіперболічна $A_3=(1+at)^{-1}$, 3- експоненціальна $A_3=\exp(-at)$, 4- показникова $A_3=1-vt^a$, 5- гіперболічно-показникова $A_3=(1+vt^a)^{-1}$. У роботі наведені кореляційні параметри, отримані з використанням перелічених функцій для усіх досліджених ґрунтувальних композицій, у тому числі

і для стандартних промислових. Усі запропоновані нами функції адекватно відображують дослідні дані ($\tau \approx 0,86$), але перевага віддана гіперболічно-показниковій моделі (за найменшими значеннями остатніх похибок S'_0). За допомогою останньої розраховано час відмови досліджених покриттів (див., наприклад, табл. 4) при $A_3=0,3$. Певність вибраних моделей підтверджується тим, що розрахований час відмови для багатьох композицій відповідає експериментальному у випадку, якщо він настає в процесі дослідження.

Аналіз A_3 та $t_{\text{відм}}$ (див. табл. I і табл. 4) демонструє перевагу розробленої композиції 1 над відомими ґрунтувальними матеріалами, для яких динаміка падіння A_3 за часом більш стрімка, ніж для композицій на основі твердих нітро-, аміновмісних смолистих відходів. Ще кращі захисні властивості у порівнянні з переліченими вище покриттями мають промислові ґрунтовки з додавкою 2 або 5% розробленої композиції 2. Серед покриттів на основі відходів з нітроокисами стирулу, найкраще - БТ-577+5% композиції 2 ($t_{\text{відм}}=3170$ діб).

Таблиця 4.

Розрахований час відмови промислових антикорозійних композицій та композицій на основі відходів Красноперекопського бромного заводу

Покриття	t, діб	Покриття	t, діб
Досліджено у 3% NaCl		за циклом "промислової атмосфери"	
ХС-068	25	ФЛ-03К	277
ГФ-0119	26	ФЛ-03К +2% Комп. 2	337
Сурик	51	ФЛ-03К +5% Комп. 2	123
Сурик +БТ-577	1134	ГФ-0119	245
Композиція 1	95	ГФ-0119 +2% Комп. 2	186
Композиція 1+		ГФ-0119 +5% Комп. 2	108
БТ-577	2258	БТ-577	69
		БТ-577 +2% Комп. 2	72
		БТ-577 +5% Комп. 2	3170

Серед композицій на основі СЖК найкращі - з використанням алюмінієвої та бронзової пудри ($t_{\text{відм}} = 1275$ та 1050 діб відповідно). Цікавим є той факт, що у першому випадку покриття достатньо надійні без додати модифікатора ПЕПА, у другому тільки з використанням її. Певно, наведений факт пов'язаний з різною активністю наповнювача. Більш активні наповнювачі (наприклад, алюмінієва пудра і відходи мартенівського виробництва) міцніше пов'язують ПЕПА та знижують захисні властивості покриття. У композиціях з бронзовою пудрою

та білою сажею менш активні оксиди міді та кремнію суттєво гірше взаємодіють з ПЕПА, ніж основа. У результаті, модифікуючий вплив ПЕПА поліпшує якість покриття. Нанесення повторного покриття (залізного сурику) не завжди викликає поліпшення захисних властивостей. Це, певно, можна пояснити малю адгезією вторинного покриття до первинного, що обумовлено різною природою їх наповнювачів. У випадку однакової природи наповнювачів (залізний сурик і відходи мартену) захисні властивості композицій у цілому не змінюються або поліпшуються.

З наведених даних бачимо, що у порівнянні з відомими промисловими композиціями (ХС-068, ГФ-0119 та інш.), композиції на основі СЖК характеризуються більшою довговічністю, а у порівнянні зі складами на основі нітро-, аміновмісних відходів - декілька меншою. Слід відзначити, що у зв'язку з тим, що використана у роботі методика досліджень захисних властивостей покриттів є інтенсивною, реальний час відмови буде значно вище, ніж розраховане значення, яке завдяки цьому є відносним показником.

ВИСНОВКИ

1. На прикладі утилізації ряду відходів хімічної промисловості (відходів Красноперекопського бромного заводу, що містять у собі ароматичні нітроаміни; а також ізомерні нітроокиси стиrolу, відходів Шебекінського хімкомбінату, які містять синтетичні жирні кислоти) та пилоподібних відходів металургійної промисловості доведено, що можливе комплексне вирішення проблеми охорони навколишнього середовища, раціонального використання природних ресурсів (збереження металофонду України) та поширення сировинної бази лакофарбової промисловості через утворення антикорозійних ґрунтовних композицій на основі цих відходів.

2. Теоретично вивчено вплив замісників та хімічної структури ряду сполук на захисні властивості покриттів (катодна b_k та анодна b_a поляризованості електроду) по сталі Ст.3 при різних концентраціях як мономерних, так і полімерних інгібіруючих домішок в них (заміснених бензиліденанілінів, стиrolів, полімерних антикорозійних композицій на основі сополімерів бутілакрилату, вінілпіридину, нітро- та аміно-стиrolів, п-вінілфенілізотіоціанату). Доведено, що високі захисні властивості таких покриттів надають підстави до використання промислових відходів, які містять у своєму складі сполуки аналогічної будови. На основі відходів Красноперекопського бромного заводу та Шебекінського хімкомбінату розроблені рецептури антикорозійних ґрун-

тувальних композицій, захисні властивості яких досліджені методом прискорених іспитів у 3% солевому розчині та у камерах з умовами промислової атмосфери.

3. Вивчена можливість використання нітро-, аміновмісних відходів Красноперекопського бромного заводу як інгібіторів кислотного травління заліза. Доведено, що ці відходи, як і індивідуальні речовини аналогічної структури, належать до класу "небезпечних" інгібіторів, бо дуже великі та дуже малі їх концентрації стимулюють процеси корозії. Знайдено інтервал концентрацій, який має практичний інтерес.

4. Для прогнозування часу відмови захисних покриттів запропоновано п'ять математичних моделей опису зміни узагальненого показника якості A_3 покриттів за часом. Знайдено, що експериментальні дані найкраще описує гіперболічно-показникова функція, яка дає змогу розрахувати час відмови досліджених покриттів.

Виявлено, що більшість покриттів розподіляється на два класи. Перший з них характеризується високими захисними властивостями на малих інтервалах іспитів та різким падінням їх через великий проміжок часу, другий - навпаки: різким зниженням A_3 на початкових інтервалах часу випробувань та меншим падінням - через деякий час. На підставі цієї класифікації визначені покриття, які мають практичний інтерес.

5. Результати іспитів були використані при розробці технічних умов на антикорозійну мастику та технологічного регламенту її виробництва на дослідно-промисловій установці.

Експериментально-промислова перевірка розробленої мастики проведена у середовищах слабкої, середньої та сильної агресивності при виконанні ремонтних робіт на заводах КРВ (м. Коломия), ДМЗ (м. Дружківка), Ясиновському КХЗ (м. Макіївка) та на інших об'єктах у м.м. Києві, Лубни, Тельманово, Москві.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст.3// Горохов Е.В., Высоцкий Д.В., Доня А.П., Сохина С.И., Пересулько Л.Ф./ Защита металлов, 1994. - Т.30. - № 2. - С.191-195.

2. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст.3. 2. Покрытия на основе кубовых остатков производства синтетических жирных кислот.// Горохов Е.В., Высоцкий Д.В., Доня А.П., Королев В.П., Сохина С.И., Пересулько Л.Ф./ Защита металлов, 1995. - Т.31. - №1. - С.63-66.

3. Строение и ингибирующее действие замещенных бензилденани-

линов и производных стирола в пленках по стали Ст.3 // Доня А.П., Высоцкий Ю.Б., Варба Н.А., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. Всесоюзной школы-семинара "Современные методы исследования и предупреждения коррозионных и эрозионных разрушений", Севастополь, 1991, С.48.

4. Использование отходов производства Крымского ПО "Химпром" в травильных растворах // Горохов Е.В., Доня А.П., Высоцкий Ю.Б., Парфилова С.С., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. Всесоюзной науч.-техн. конф. "Экология промышленного региона", Донецк, 1991, С.117.

5. Изучение кинетических закономерностей ингибирующего действия отходов производства Крымского ПО "Химпром" в пленках по стали Ст.3 // Горохов Е.В., Высоцкий Ю.Б., Доня А.П., Королев В.П., Сохина С.И., Пересунько Л.Ф. / там же, С.119-120.

6. Физико-химические аспекты утилизации промышленных отходов в качестве ингибиторов в травильных растворах // Горохов Е.В., Высоцкий Ю.Б., Доня А.П., Парфилова С.С., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. Междун. симпозиума "Физические проблемы природопользования, экологии и ресурсосбережения", Ижевск, 1992, С.120.

7. Ингибирующее действие полимерных покрытий на основе бинарных и тройных сополимеров бутилакрилата и бутилметакрилата с функциональноактивными сомономерами // Доня А.П., Высоцкий Ю.Б., Горохов Е.В., Королев В.П., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. конгресса "Защита-92", Москва, 1992, С.251.

8. Влияние заместителей в модификаторе бинарного сополимера бутилметакрилата с функциональноактивными сомономерами на ингибирующие свойства покрытий по стали Ст.3 // Доня А.П., Высоцкий Ю.Б., Варба Н.А., Сохина С.И., Пересунько С.И. / там же, С.252.

9. Экологические аспекты утилизации отходов Красноперекопского бромного завода // Горохов Е.В., Высоцкий Ю.Б., Доня А.П., Королев В.П., Сохина С.И., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. науч.-техн. конф. "Экология промышленного региона", Донецк, 1993. С.26

10. Комплексне використання відходів металургійної та нафтопереробної промисловості з метою зниження екологічної небезпеки Донецького регіону // Горохов С.В., Высоцкий Ю.Б., Доня А.П., Королев В.П., Сохина С.И., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. конф. "Проблеми раціонального використання соціально-економічного та природно-ресурсного потенціалу регіону", Луцьк, 1993, ч. С.79.

11. Экология Крыма и утилизация отходов Красноперекопского бромного завода // Высоцкий Ю.Б., Доня А.П., Королев В.П., Сохина С.И., Пересунько Л.Ф. / Теж. докл. Междун. науч.-практ. конф. "Геологические и медико-экологические проблемы промышленно-городских агломераций", Симферополь, 1994, ч., С.79.

Пересунько Л.Ф. Утилизации

кой промышленности в антикоррозионных покрытиях по стали Ст.3.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности II.00.II - охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 1995.

Показана возможность решения проблемы охраны окружающей среды и ресурсосбережения (металлофонда Украины) посредством утилизации отходов химической и металлургической промышленности (на примере отходов Красноперекопского бромного завода, Шебекинского химкомбината) в защитных грунтовочных композициях. Определены защитные свойства и долговечность (время отказа) исследуемых композиций, выявлены на этой основе оптимальные составы, разработан технологический регламент их приготовления и проведена опытно-промышленная проверка.

ABSTRACT

Peresunko L.F. Utilization of chemical and steel-making industries wastes in anticorrosive coatings on steel St.3.

Thesis, Candidate of Sciences (Technik), speciality - environment protection and rational utilization of natural resources. Donbass State Academy of Building and Architecture, Makeyevka, 1995.

The main objectives of the present research were: complex solution of environment protection and resource saving problems by means of the utilization of chemical and steel-making industries wastes (as for instance Krasnoperekopsk bromine plant, Shebekino chemical plant, Makeyevka steel making plant wastes) in protective primer composition; the definition of protective corrosion resistant properties and the working period of coatings on steel; to define optimum compositions on this base; to design the production process of those and to test them experimentally and commercially.

Ключові слова: ресурсозбереження металофонду, утилізація промислових відходів, антикорозійні захисні покриття, потенціодинамічний метод, прискорені випробування, прогнозування часу відмови.

