

Міністерство освіти України
Донбаська державна академія
будівництва та архітектури

На правах рукопису

УДК 502.7:620.197.3

КУЗІНА НАТАЛЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

**УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА З МЕТОЮ
ЗМЕНШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ЗБИТКІВ
(НА ПРИКЛАДІ ЧВО "ХІМВОЛОКНО", РДХП "АЗОТ")**

Спеціальність 05.26.05 – Інженерна екологія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Макіївка – 1997

ДВ 27.050

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі екології та захисту металів від корозії Чернігівського технологічного інституту

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Старчак Валентина Георгіївна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Висоцький Юрій Борисович
доктор технічних наук, професор
Толстих Валентина Федорівна

Провідна організація: НВП "Хімтекстильмаш", м.Чернігів

Захист дисертації відбудеться 1 квітня 1997 р.
о 13⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 27.01.01 при Донбаській державній академії будівництва
та архітектури. (Україна, 339023, Донецька обл., м.Макіїв-
ка, вул.Державіна, 2.).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Донбась-
кої державної академії будівництва та архітектури.

Автореферат розісланий 28 лютого 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої ради
доктор технічних наук, професор

Братчун В.І.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00751683 (U)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Важливим показником рівня технологічного розвитку країни є ступінь утилізації виробничих відходів та зменшення екологічних збитків навколишньому природному середовищу. Екологічні збитки, які пов'язані з неутілізованими відходами, включають в себе забруднення ґрунту, атмосферного повітря, поверхневих і підземних вод. Це часто обумовлює підвищення агресивності робочих середовищ та інтенсивності корозійного руйнування коштовних технічних споруд і металоконструкцій та викликає, в свою чергу, накопичення продуктів корозії, які забруднюють довкілля. Тому утилізація відходів виробництва у протикорозійному захисті, перетворення їх у вторинні ресурси та використання для підвищення ефективності експлуатації металоконструкцій у агресивних середовищах шляхом розробки синергетичних захисних композицій з пониженою екологічною небезпекою – актуальна задача.

Метою роботи є теоретичне та експериментальне обґрунтування еколого-економічної ефективності утилізації відходів РДХП "Азот", ЧВО "Хімволокно" та розробка оптимальних синергетичних захисних композицій, які забезпечують зменшення екологічного збитку довкіллю та ресурсозберігання.

Мета визначила постановку таких задач:

1. На основі прогнозних санітарно-гігієнічних, екологічних досліджень та техніко-економічних показників визначити еколого-економічну і технічну ефективність утилізації виробничих відходів у протикорозійному захисті.

2. Комплексно вивчити протикорозійну активність виробничих відходів ЧВО "Хімволокно", РДХП "Азот" та ін. як основи для вибору ефективних синергетичних захисних композицій.

3. Установити кінетичні параметри супражених електродних процесів, оцінити вклади часткових ефектів інгібування корозії у сумарний коефіцієнт захисту як в рядах моно-, бі- і тригетероциклічних сполук – синергетичних добавок, так і з розробленими синергетичними захисними композиціями на вторинній сировині.

4. Розробити та впровадити практичні рекомендації з утилізації виробничих відходів для зменшення екологічних збитків, а також ресурсозберігання.

Наукова новизна:

1. Визначені прогностичні санітарно-гігієнічні показники і токсикологічні параметри відходів і на їх основі встановлена ступінь екологічної небезпеки і доцільність утилізації відходів в складі розроблених синергетичних захисних композицій.

2. Установлена кореляція між вкладами часткових ефектів інгібування в рядах гетероциклічних синергістів (28 сполук) в сумарний коефіцієнт захисту, кінетичними параметрами супряжених електрохімічних і хімічних процесів корозії з синергетичними захисними композиціями і стійкістю металоконструкцій в агресивних середовищах.

3. Теоретично та експериментально обгрунтовано механізм захисту металовиробів синергетичними композиціями на вторинній сировині та встановлені основні наукові принципи вибору оптимальних інгібуруючих добавок в захисні композиції, які забезпечують ресурсозберігання.

4. Одержана диференційована аналітична оцінка інгібувальної здатності захисних композицій на вторинній сировині із врахуванням механохімічного ефекту та обгрунтовані шляхи зниження екологічних збитків за рахунок підвищення техніко-економічних показників утилізації виробничих відходів.

Практичне значення і реалізація роботи:

1. Розроблені практичні рекомендації з утилізації багатотоннажних відходів ЧВО "Хімволокно", РДХП "Азот" та ін. для захисту очисних споруд, металоконструкцій в газо- та нафтовидобутку, та в складі захисних композицій при кислотному травленні металів.

2. Впроваджені на ЧВО "Хімволокно", РДХП "Азот" наукові розробки і практичні рекомендації з утилізації виробничих відходів в синергетичних захисних композиціях з високою ефективністю, які забезпечують ресурсозберігання.

3. Показано шляхи зниження екологічного та вартісного структурного корозійного збитку на прикладах розроблених синергетичних захисних композицій.

4. Окремі наукові розробки і практичні рекомендації за результатами дисертаційної роботи впроваджені в лабораторні практики учбових екологічних та корозійних курсів для активізації і підвищення ефективності екологічної підготовки студентів.

На захист виносяться такі положення:

1. Теоретичне обґрунтування зниження екологічних збитків за рахунок підвищення еколого-економічної, технічної ефективності та диференційованих техніко-економічних показників утилізації відходів.

2. Прогнозна санітарно-гігієнічна та токсикологічна оцінка ступеня екологічної небезпеки розроблених синергетичних захисних композицій (та їх складових) на основі відходів РДХП "Азот", ЧВО "Хімволокно" та ін.

3. Розроблені синергетичні захисні композиції на вторинній сировині та закономірності кореляції часткових ефектів інгібування зі стійкістю металоконструкцій в агресивних середовищах.

4. Практичні рекомендації з утилізації виробничих відходів РДХП "Азот", ЧВО "Хімволокно" та ін., в складі синергетичних композицій для зменшення екологічних збитків та забезпечення ресурсозберігання.

Апробація роботи. Матеріали дисертації були представлені і доповідалися на ряді науково-технічних та науково-методичних спеціалізованих конференцій, в т.ч. на міжнародних конференціях: "Екологія хімічних виробництв" (м.Северодонецьк, жовтень, 1994 р.), "Водневе матеріалознавство" (м.Кацизелі, вересень, 1995 р.), "Воднева обробка матеріалів (м.Донецьк, вересень, 1995 р.), "Ресурсо- та енергозберігаючі технології в промисловості (м.Одеса, вересень, 1996 р.), "Високоєфективні технології у машинобудуванні" (м.Алушта, вересень, 1996 р.), на всеукраїнських конференціях: з комп'ютерних програм (м.Донецьк, вересень, 1995 і 1996 рр.), "Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів (м.Донецьк, червень, 1995 р.), "Безпека підприємств у надзвичайних ситуаціях (м.Київ, червень, 1996 р.), "Людина та навколишнє середовище - проблеми безперервної екологічної освіти в вузах" (м.Одеса, вересень, 1996 р.), "Основні напрями забезпечення безпеки населення та стійкості функціонування господарства України при загрозі виникнення природних та техногенних катастроф" (м.Київ, грудень, 1996 р.), на всеросійських конференціях: "Удосконалення технології гальванічних покриттів" (м.Кіров, жовтень, 1994 р.), "Поверхнево-активні речовини та сировина для їх виробництва" (м.Белгород, Шебекіно, вересень, 1996 р.), на міжнародному російсько-американському конгресі "Екологічна

ініціатива" (м.Вороніж, вересень, 1996 р.), а також на щорічних науково-технічних конференціях Чернігівського технологічного інституту 1992-1996 рр.

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 33 роботи (10 статей, 4 доповіді, 14 тез, 5 науково-методичних розробок. Результати досліджень входять в 1 госпдоговірну (г/д) та 3 держбюджетні (д/б) НДР:

1. Г/д НДР № 378/937 "Дослідження екологічної ситуації при дії корозійного середовища на очисні споруди РДХП "Азот" та вибір засобу зменшення екологічних збитків". Замовник - Рівненське ДХП "Азот" (1992-1994 рр.).

2. Д/б НДР № 12/92 "Дослідження та вибір оптимальної інгібіруючої добавки для підвищення антикорозійних властивостей покриттів. Проблема "Розробка інгібітованих захисних покриттів з використанням вторинної сировини" (1991-1992 рр.).

3. Д/б НДР № 36/94 "Ціленаправлений пошук інгібіторів корозії за аналізом електронної будови органічних сполук з врахуванням явищ "синергізму-антагонізму". Проблема "Розробка інгібіторів корозії, інгібітованих захисних покриттів з використанням вторинної сировини" № ДР 0194П036008 (1993-1995 рр.).

4. Д/б НДР № 44/96 "Фізико-хімічні основи вибору протикорозійних інгібіруючих композицій" (1996-1997 рр.).

Науковий керівник НДР І-4 - д.т.н., професор В.Г.Старчак.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із передумови, 6 глав, висновків і списку використаної літератури (265 найменувань). Викладена на 187 стр. машинописного тексту, містить 30 рис. (на 14 с.), 62 табл. (на 26 с.), 4 додатки.

ЗМІСТ РОБОТИ

Стан питання. Науково-технічний прогрес в металургії, машино- та приладобудуванні, газо- та нафтовидобутку безпосередньо зв'язаний з покращенням якості конструкційних металів і підвищенням ефективності експлуатації металоконструкцій в агресивних середовищах за рахунок розробки та впровадження нових високоефективних методів збільшення стійкості матеріалів з одночасною оптимізацією природокористування.

Інженерно-екологічне забезпечення протикорозійного захисту як основи комплексного управління природоохороною діяльністю на локальному, регіональному та глобальному рівнях включає в себе:

- удосконалення існуючих методів та створення нових технологічних процесів у протикорозійній техніці, які сприяють збереженню екологічної рівноваги;

- мінімізацію забруднення навколишнього середовища;

- впровадження маловідходних, енерго- та ресурсозберігаючих технологій в основні засоби протикорозійного захисту (ізоляційні - захисні покриття, електрохімічний та інгібіторний захист).

Останнє особливо актуально у зв'язку із значними (9-15%) щорічними втратами, внаслідок корозії, металофонду України, а також через дефіцит, дороговизну сировини та обмежену забезпеченість (лише на 3-4%) щорічних потреб промисловості в захисних засобах. Рациональний шлях вирішення цієї задачі - створення ефективних захисних композицій на основі відходів виробництва. Тим більше, що Україна належить до числа країн з найбільш високими масштабами накопичення відходів: загальний їх об'єм на території України - 25 млрд. т (вони займають 130 тис. га землі), по Чернігівській області в 1995 р. - 1250 тис. т відходів, з них токсичних відходів на складах, сховищах (в т.ч. Агропромхімії) - 27 тис. т (більш 2% - хімічні засоби захисту рослин, які не використовуються, зокрема - пестициди, які є основним забруднювачем поверхневих та ґрунтових вод більшості областей України, в т.ч. Чернігівської обл.).

Тому утилізація промислових та сільськогосподарських відходів, перетворення їх у вторинні матеріальні ресурси для протикорозійного захисту - одна з важливих глобальних задач інженерної екології, яка зв'язана з матеріальною, енергетичною та екологічною ефективністю виробництва.

Значний вклад в розробку інгібіторів (Ін) кислотного травлення на основі відходів коксохімічного виробництва та ін., внесений школою відомого вітчизняного вченого Ю.В.Федорова: зокрема В.Ф.Толстих розроблені нові ефективні комбіновані інгібітори на основі КМА: С-5У, типу СП, ОР-2К, ГРК, ТДА та ін.; Ін КТІ - для захисту обладнання систем підтримки пластового тиску; Ін КДС-І - для хімічних промивок теплоенергетичного обладнання атомних електростанцій і т.і. Великий цикл робіт по створенню інгібіторів сірководневої корозії для нафтогазовидобувної промисловості виконано у ФМІ ім. Г.В.Карпенка НАН України під керівництвом Ю.І.Бабея, Г.М.Никифорчина, В.І.Похмурського та ін., а також в Ін ФОВ ім. Л.М.Литвиненка НАН України під керівництвом Ю.Г.Скрипника (Ін

типу ФМІ, ХОСП, Д-25 і т.і.) та ін. науковими школами України, Росії.

Однак, як і раніше залишаються актуальними наукові дослідження, які направлені на розробку інгібіруєчих композицій, на основі відходів виробництва, для захисту сталі та зварних з'єднань, які працюють у режимі малоциклової втоми, корозійного розтріскування та водневої крихкості. В умовах ринкової економіки розробка екотехнологій у протикорозійному захисті потребує запобігання не тільки вартісного корозійного збитку (який підвищує собівартість продукції, знижує прибутки, фондівіддачу підприємства), але й зниження екологічних збитків довіллію при виготовленні та експлуатації захисних композицій на утилізуємих відходах. Потребує поглибленого вивчення також проблема екологічної небезпеки композицій на вторинній сировині з точки зору очистки повітря, стічних вод; потребує в більш детальному розкритті обґрунтування еколого-економічної та технічної ефективності утилізації відходів з меток ресурсозбереження.

Таким чином, залучення технологічних відходів для продовження строку служби та експлуатаційної надійності металоконструкцій дозволяє поширити сировинну базу та асортимент інгібіторів, інгібігованих захисних покриттів, зменшити забруднення навколишнього середовища та знизити екологічні збитки.

Теоретичні передумови. Теоретичні положення, які лежать в основі створення ефективних композицій для інгібіторів, захисних покриттів, описані в ряді монографій вчених вітчизняної школи: Л.І. Антропова, С.М.Решетнікова, В.П.Григор'єва, В.В.Екілика, Г.В.Халдеєва, роботах Ю.І.Кузнецова, Е.В.Горохова, Ю.Б.Висоцького, О.П. Доні та ін.

Наукове обґрунтування вибору раніше неутилізуємих відходів для розробки синергетичних захисних композицій в цьому аспекті, базувалося, насамперед, на їх хімічній будові: на наявності в структурі хімічно- та електрохімічноактивних групіровок, фрагментів (наприклад, реакційно здатних ненасичених олігомерів циклогексанона (ОЦГ-анона) - в складі відходу РДХП "Азот" - масла ПОД (МП), олігомерів ϵ -капролактама - у відход; ЧВО "Хімволокно" (К) та ін.).

Теоретичні передумови вибору, у якості синергетичних добавок, моно-, бі- і тригетероциклів зв'язані, в основному, з присутністю в їх молекулах декількох реакційних центрів (РЦ): ендо- та екзоатомів N, S, O, бензольних кілець, що обумовлює їх властивості

як активних хелатоутворювачів та регуляторів кислотного травлення. Відомо, що інгібіруючі композиції для кислотного травлення повинні сприяти, з однієї сторони, інгібуванню металу, а з іншої – прискоренню травлення (стимулюванню відновного розчинення окалини). N-, S- вмісні добавки сприяють також запобіганню наводнення, малоциклової втоми та корозійного розтріскування.

В цьому напрямку особливо плідні наукові підходи, які розкривають кількісні характеристики множинних часткових ефектів інгібування, кінетичних параметрів супряжених електрохімічних та хімічних процесів корозії, внутрішньо – та міжмолекулярний синергізм, безпосередньо зв'язаний з інтенсивністю передачі електронних ефектів супряження по вуглеводневому ланцюгу, "пірольному", "піридиновому" азоту, ендо- та екзоатамам сірки і т.і.

Наукові принципи екологізації протикорозійного захисту зв'язані, насамперед, з визначенням величини запобіженого екологічного збитку, із заміною високотоксичних компонентів інгібуючих композицій на помірно- та малонебезпечні інгредієнти, з використанням в захисних композиціях активних біодеградуємих слаботоксичних утилізуємих відходів, з проведенням їх прогнозу санітарно-гігієнічної та екологічної оцінки по контролюємих токсикологічним показникам.

Об'єкти та методи досліджень. Випробування проведені на вуглецевих сталях Ст 3, 20, 45, низьколегованих 65Г, 30ХГСНА, 40Х, зварних з'єднаннях трубних сталей І5Г2АФЮ, І6ГФР, І7ГІС і неіржавіючій аустенітній сталі І2ХІ8Н9Т, в корозійних, корозійнонаводнюючих та наводнюючих середовищах (3% NaCl, 0,1 н.НСІ, з Н₂S, 1,7 г/л та без нього, в т.ч. з катодною поляризацією, $i_k = 0,05 \dots 0,1 \text{ А/см}^2$). Як травильні розчини використовували 10-20% водні розчини HCl, H₂SO₄. Досліджували промислові відходи Рівенського ДХП "Азот" (масло ПОД-МП, КУБ МЕА-КУБ, фосфогіпс), Чернігівського ВО "Хімволокно" (кубовий відхід першої дистиляції цеха регенерації ε-капролактаму – К), фосфоліпиди (ФЛ), сільськогосподарські відходи (пестициди, які не використовуються): Рамрод – Р та ін. В складі захисних покриттів використовували МП, КВС (кам'яновугільну смолу Запорізького КХЗ). Як синергетичні добавки вивчено 28 сполук: 1) моногетероцикли – І, 2, 4, 5 – похідні імідазолу, 2) бігетероцикли: І, 2 – бензімідазоли (БІ); 2 – меркаптобензімідазоли (2-МБІ), 3) конденсовані бензімідазоли (КБІ). Використовували також полімерні четвертинні солі заміщеного амонію (ПЧСА)

з поверхнево-активними катіоном і аніоном та ін. Склад і будова речовин доведені на основі ІЧ-спектрів (ИК-І), спектрів ПМР (WR-200, 200 МГц), тонкошарової хроматографії. Дані елементного аналізу відповідали розрахунковим. Корозійно-електрохімічні випробування проведені за комплексною системою, із застосуванням стандартних електрохімічних (П-5848, П-5827М), фізико-хімічних (ФЕК-56), температурно-кінетичних методів, гравіволюмометрії і т.і., введена диференційована оцінка вкладів: електрохімічного - χ_c і хімічного механізму - χ_x , часткових ефектів χ_1 і χ_2 - активаційних, χ_3 - блокуючого і χ_4 - енергетичного (подвійно-шарового) - в результаті сумарний коефіцієнт інгібування $\chi = \chi_x \cdot \chi_c$. Крім цього, за стандартними методиками досліджували корозійно-механічні руйнування сталі: малоциклову втому (ІП-2) і корозійне розтріскування.

Для прогнозу санітарно-гігієнічної і екологічної оцінки небезпеки відходів, композицій та їх складових розраховували індивідуальні і сумарні індекси токсичності, токсикологічні показники: орієнтовно безпечні та допустимі рівні, концентрації шкідливих речовин в повітрі робочої зони, воді, продуктах, ґрунті - ОБРШрз, ОДРв, ОДРпр, ОДКгр; летальні, порогові, максимально недіючі дози, концентрації, коефіцієнти кумуляції - LD_{50} , LC_{50} , PK_{hr} , PK_{ost} , MND , K_K і т.і. В роботі використані програми "SVAACOR", "ECO" та ін. для персональних комп'ютерів IBM PC AT (SI).

Основні результати експериментальних досліджень. Протикорозійна активність відходів (табл.І, рис.І,2) складає $\chi = 36,6 \dots 658,7$.

Коефіцієнти інгібування корелюють з кінетичними параметрами супражених електродних процесів (тафеліві константи a_k , a_a збільшуються на 150-200 мВ). Інгібування зв'язано, в основному, з переважним гальмуванням хімічної корозії. МП, К, Р - інгібітори активаційно-блокуючої ($\chi_2 > \chi_4$, $\chi_1 > \chi_4$, $\chi_2 > \chi_4$), а КВБ-блокуючо-енергетичної дії ($\chi_4 > \chi_3 > \chi_1 > \chi_2$).

Інгібуруюча здатність синергістів і синергетичних захисних композицій показана в табл.2,3 і на рис. 3-6. Ін 1,5,7,11,26,27 - активаційно-блокуючого, Ін 2,28 - блокуючо-енергетичного, а Ін 9, 14 - активаційно-енергетичного типу. Конденсований імідазол (Ін 5) помітно поступається за ефективністю моноциклам (Ін 1,2). Поєднання полярних замісників (1-ціаноетила і 2-СІ) у Ін 7 різко (у 1800 раз) підвищує ефективність інгібування в порівнянні з Ін 9,

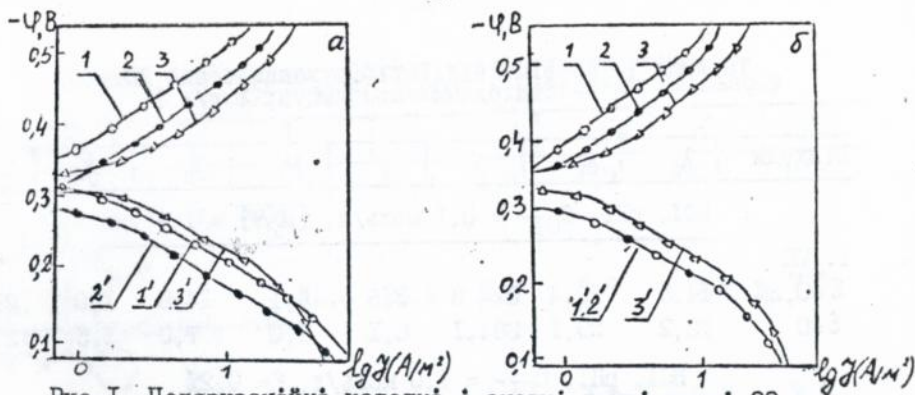


Рис.1. Поляризаційні катодні і анодні криві сталі 20 в 0,1 МНСІ (а) і 0,01 МНСІ (б) з КУБ а: 1 - 1 г/л, 2 - 2 г/л; 3 - без Іп; б: 1 - 2 г/л, 2 - 1 г/л, 3 - без Іп.

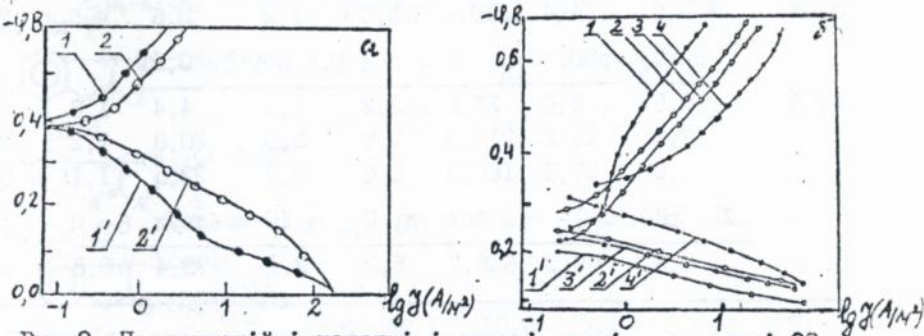


Рис.2. Поляризаційні катодні і анодні криві а: сталі 20 в NaCl, $[Cl^-] = 1$ моль/л; pH = 7, з КУБ=2 г/л, 1 - з Іп; 2 - без Іп; б: сталі 45 в 0,1 МНСІ, $C_{In} = 1,5$ ммоль/л; 1 - РЗ; 2 - Р; 3 - РІ; 4 - без Іп

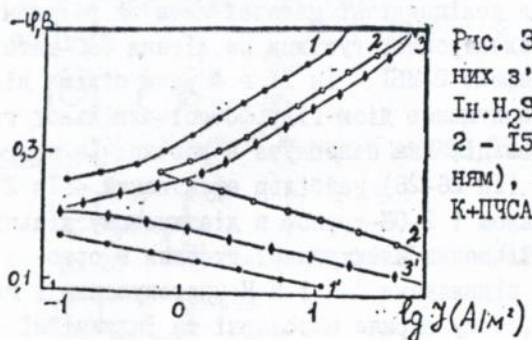


Рис. 3. Поляризаційні криві на зварних з'єднаннях сталей ($\epsilon = 0,2\%$), в $In.H_2SO_4$, з К (1 г/л); 1 і 3 - I7TIC; 2 - I7T2AFЮ (зварювання з охолодженням), 1 - К+PI+CHIP(7:2:1); 2 і 3 - К+ПЧСА(9:1)

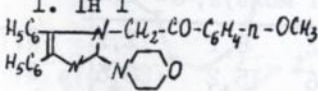
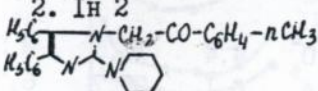
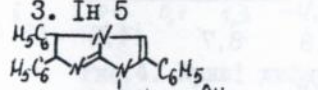
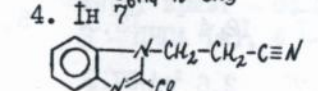
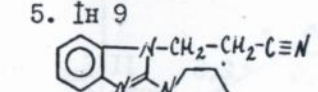
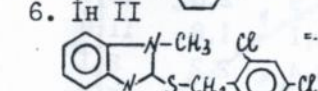
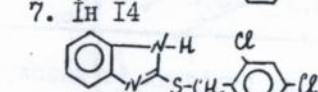
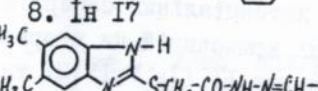
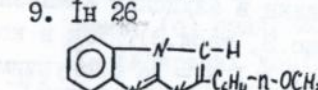
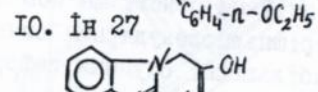
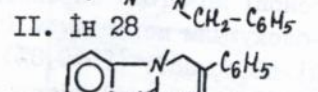
Таблиця І. Коефіцієнти інгібування сталі 20 відходами виробництв (2 г/л)

Відходи	γ_c	γ_x	γ	γ_I	γ_2	γ_3	γ_4	Т.К
<u>НСІ, рНІ, $C_{Cl^-} = 0,1$ моль/л, $[H_2S] = 1,7$ г/л</u>								
І. МП								
$\xi = 0,2\%$	14,5	22,4	324,8	3,6	6,1	14,8	1,0	293
$\xi = 0$	13,2	29,1	384,1	6,1	6,0	7,0	1,5	293
<u>НСІ, рНІ, $C_{Cl^-} = 1,0$ моль/л, $\xi = 0,2\%$</u>								
2. КВБ	2,2	155,4	341,9	2,5	1,7	8,2	9,8	293
<u>НСІ, рНО, $[Cl^-] = 1,0$ моль/л, $\xi = 0$</u>								
3. К	3,5	14,4	50,4	2,6	1,2	3,6	4,5	293
<u>H_2SO_4, рНО, $C_{I_H} = 0,5$ г/л (Ст.3), $\xi = 0,2\%$</u>								
4. К	5,5	6,6	36,6	2,2	2,1	4,4	1,8	293
	7,2	29,2	210,3	2,9	2,9	20,8	1,2	333
	6,0	27,8	166,8	2,6	2,7	22,5	1,1	353
<u>НСІ, рНО, $C_{Cl^-} = 1$ моль/л, $C_{I_H} = 10$ ммоль/л, $\xi = 0$</u>								
5. Р	9,5	69,3	658,7	5,2	2,1	75,4	0,8	293

де у 2-положенні є піперидиновий замісник. Важливу роль в цьому випадку грає активний резонансний акцептор (R) – $C \equiv N$ ($\sigma_r^+ = 0,29$), який відтягує електрони з бензімідазольного кільця, активуючи його π -акцепторну здатність. В цьому ж напрямку діє індукційний ефект CN-групи ($\sigma_I^0 = 0,52$) як сильного електрофіла ($\sigma^{*эф.} = 3,41$). В результаті утворюються поліциклічні металохелати за рахунок π -комплексів з переносом електронної густини на ліганд (π -дативні зв'язки). Інгібуруючий ефект 2-МБІ – Ін II в 4 рази більше ніж у Ін I4, що пов'язано з позитивною дією гідрофобної алкільної групи (CH_3) в імідазольному кільці, яка повернута в розчин. Із тригетероциклів – похідних КБІ (Ін 26–28) найбільш ефективний – Ін 27 з анельованим азиновим циклом і 2-ОН-групою в діазиновому кільці. Останнє приводить до збільшення електронної густини в орто- і пара-положеннях, тобто до підвищення C–H і N–H протонування і підсиленню хелатоутворення, чому сприяє мезомерні та індукційні ефекти N-бензильного радикалу.

Аналіз залежності частних ефектів інгібування від хімічної

Таблиця 2. Часткові ефекти інгібірування корозії сталі 20 в 0,1 МНСІ з похідними імідазолу

Інгібітори	χ_c	χ_x	χ_I	χ_2	χ_3	χ_4
I. ІН I 	9,7	7,2	1,8	4,7	16,6	0,5
2. ІН 2 	12,6	26,4	2,8	3,8	3,9	7,9
3. ІН 5 	6,3	9,5	1,8	2,8	6,0	2,0
4. ІН 7 ⁶ 	7,9	10 ⁴	12,5	2,2	898	3,2
5. ІН 9 	4,0	10,7	1,7	1,6	1,6	7,9
6. ІН II 	33,3	182	19,7	8,3	14,3	2,6
7. ІН I4 	12,6	55,1	10,0	5,1	2,0	6,8
8. ІН I7 	7,6	39,8	4,6	2,5	4,0	6,6
9. ІН 26 	11,5	16,2	2,0	4,2	7,9	2,0
10. ІН 27 	15,9	248750	35,5	3,1	6663	5,4
II. ІН 28 	10,0	11,5	2,4	3,2	3,8	4,0

Таблиця 3. Коефіцієнти інгібування сталі 20 в НСІ з синергетичними композиціями $C_{\text{ІН}}=2$ г/л, Т29ЭК

Композиції	χ_c	χ_x	χ_I	χ_2	χ_3	χ_4
$3 \text{ H}_2\text{S}$ (1,7 г/л), рНІ, $C_{\text{ІН}} = 0,1$ моль/л, $\varepsilon = 0,2\%$						
1. ПЧСА	36,3	158,5	8,2	8,1	12,9	6,7
2. МП+ПЧСА(3:1)	80,7	563,9	11,6	15,2	38,5	6,7
$\varepsilon = 0$						
3. ПЧСА	15,3	83,2	5,0	4,4	16,5	3,5
4. ПЧСА+К(1:1)	27,5	263,3	6,4	6,1	27,7	6,7
5. К+(ПЧСА+Ін7)=3:1, ПЧСА:Ін7=4:1	55,0	575,0	9,8	8,7	44,3	8,4
рНО, $\varepsilon = 0$, $C_{\text{ІН}} = 1$ г/л						
6. К+ПЧСА(3:1)	9,1	292,0	3,1	12,4	13,5	5,1
7. Р+(ПЧСА+Ін7)=3:1, ПЧСА:Ін7=4:1	12,4	314,2	7,7	2,6	97,3	2,0
$\varepsilon = 0,4\%$, $C_{\text{ІН}} = 1$ г/л						
8. К+РІ(9:1)	5,2	42,0	3,5	2,5	11,6	2,2
9. К+РЗ(9:1)	6,4	52,9	3,9	2,8	12,9	2,4
10. МП+Ін17(9:1)	6,8	44,6	2,1	1,8	11,8	6,8
11. МП+Ін27(9:1)	7,1	31,3	2,4	2,2	8,1	5,2
12. К+РЗ+Ін2(7:2:1)	8,1	76,3	4,1	3,2	15,2	3,1

структури моно-, бі- і тригетероциклічних похідних імідазолу дає можливість науково обґрунтувати вибір потенціальних синергістів для розробки синергетичних інгібіруючих композицій на вторинній сировині (табл. 3). ПЧСА разом з похідними Бі (Ін 7,17,27 та ін.) та без них діють як ефективні синергетики в захисних композиціях на основі відходів МП, К, Р та ін. (рис.3, табл.3). Так в композиції на МП $\chi_{\text{СИН}} \geq 7$ за результовим $\chi_i \geq 1,4$ - за блокуючим ефектом. Механізм дії захисних композицій на основі МП пов'язаний як із міжмолекулярним, так і внутрішньомолекулярним синергізмом. Синергізм дії зберігається при збільшенні ступеня деформації (табл.3). Інгібіруючі композиції на основі МП діють переважно за блокуючим, а К з ПЧСА за енергетично-блокуючим механізмом (табл.3, рис.5). При достатньо високому ступені деформації ($\varepsilon = 0,8\%$) захисні суміші на основі ФЛ+Ін І-4 (похідні імідазолу) діють також

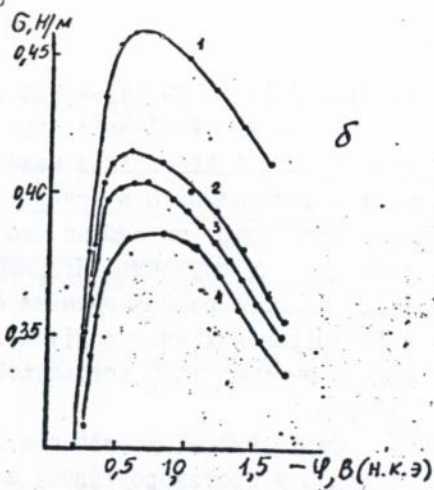
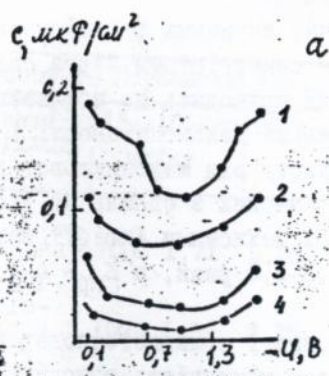


Рис.4. Криві диференціальної ємності - а; електрокапілярні криві - б; $C_{IH}=2$ г/л; 1 - 0,1 МНСІ; 2 - МП; 3 - ПЧСА (А), 4 - МП+А (3:1)

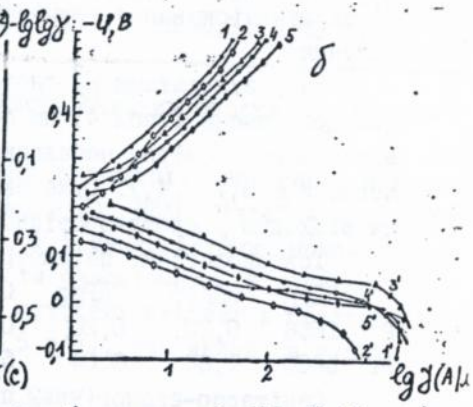
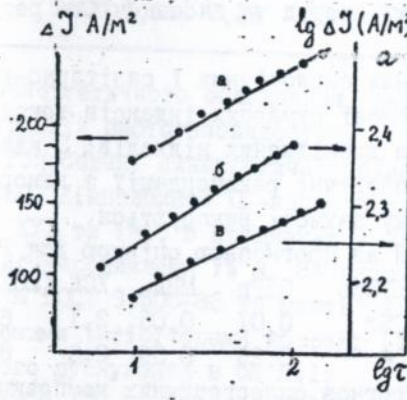


Рис.5. Криві спаду струму (а) з I_n на основі МП, К (І г/л): а, в - МП+ЧСІП (9:1), б - К+РІ+ЧСІП (7:2:1) і поляризаційні криві (б) сталі 20 в I_n :НСІ ($\xi=0,8\%$) з ФЛ+ I_n 1-4, 5 - без I_n (кривих дорівнюють I_n)

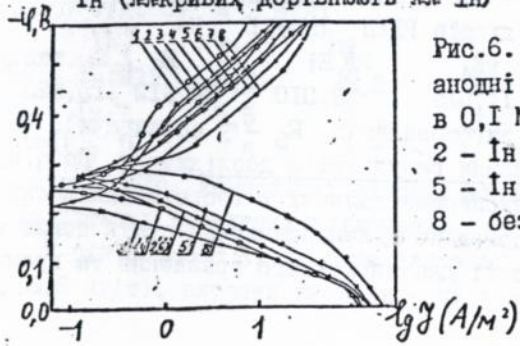


Рис.6. Поляризаційні катодні і анодні криві сталі 20 ($\xi=0$) - в 0,1 МНСІ з I_n : 1 - I_n 26; 2 - I_n 29; 3 - I_n 27; 4 - I_n 25; 5 - I_n 23; 6 - I_n 24; 7 - I_n 22; 8 - без I_n .

як блокуючі: $\gamma = 43$, $\gamma_3 = 9,3$ (з Ін 2).

Взаємодія хімічно і електрохімічно активних функціональних груп в складі відходів з молекулами – синергістами через систему мостикових зв'язків з поверхнею металу приводить до збільшення хімічного опору та забезпечує оптимальний баланс міцності і пластичності, що обумовлює підвищення захисту від малоциклової втоми і корозійного розтріскування сталі і зварних з'єднань не тільки в інгібірованих електролітах, але й із захисними інгібітованими покриттями: γ_C^N і γ_H^N збільшуватися в 1,3–2,5 рази, а $K_{кр}$ – в 1,9 – 2,9 раз.

Таким чином, утилізація промислових і сільськогосподарських відходів у протикорозійному захисті дає можливість створити еко-технологію одержання протикорозійних матеріалів на вторинній сировині для Ін, захисних покриттів, які запобігають втратам металу, підвищують довговічність, надійність металічних виробів, стійкість функціонування технічних споруд та забезпечують ресурсозбереження.

За результатами прогнозних екологічних і санітарно-гігієнічних досліджень (табл.4) на основі сумарних індексів токсичності встановлена помірна небезпека досліджених відходів: 3 клас небезпеки, $K_{\Sigma} = 3,7 \dots 4,7$. Отже екологічні рекомендації з використання відходів у протикорозійному захисті виконуються.

Токсикологічні параметри за прогнозною оцінкою для Р і РІ:

	ЛД ₅₀	ОДК _{гр}	ОДР _{пр}	ОБФ _{прз}	ОДР _в	МНД	ХСК (ЕСК/ХСК), %
Р	1056	0,20	0,20	0,50	0,01	0,05	2,1
РІ	5600	1,66	8,04	5,6	0,29	0,59	2,6

Санітарно-екологічний прогноз синергетичних композицій, їх складових підтверджує екологічність розроблених захисних засобів на вторинній сировині. Застосування Р і РІ в синергетичних композиціях на основі К (1:9) забезпечує зменшення екологічних збитків, відповідно на: $\Delta W = 3457; 3801$ грн/рік. Техніко-економічні показники утилізації відходів РДХП "Азот":

E_1	E_2	E_3	E_4	$\sum_{i=1}^{n-4} E_i$	E_5	$\sum_{i=1}^{n-5} E_i$, тис. грн/рік
12,938	2,588	6,469	11,015	33,010	82,612	115,622

($E_1 + E_2 + E_3 + E_4$ – у виготовлювача, E_5 – у споживача).

Практичне застосування результатів дослідження. На підставі отриманих результатів експериментальних і теоретичних досліджень корозії під напругою проведено ціленаправлений пошук нових ефективних інгібіторів корозії для кислотного травлення та промивок

Таблиця 4. Показники прогнозу токсичності відходу РДХП "Азот" - МП та його складових

Основні компоненти відходу	Параметри токсичності і санітарно-гігієнічні показники										
	ЛД ₅₀ мг/кг	ОДК _{гр}	ОДР _{пр}	ОБР _{шрз} мг/м ³	Аі			МНД мг/кг	ОДР _в мг/л	ОДР _{вр}	Кі
					атм	вода	грунт				
1. ОЦ-анона	7000	1,71	9,86	70,0	3,16	12,5	0,58	0,72	1,34	0,08	11,5
2. ДЦ-діанона	1070	1,39	2,15	10,7	41,6	40,0	0,72	0,13	0,42	0,025	23,3
3. ЦГ-анол	6000	1,68	8,56	200	5,55	16,7	0,59	0,63	0,50	0,06	47,2
4. ЦГ-анон	1400	1,43	2,58	10,0	65,0	25,0	0,70	0,17	0,20	0,04	39,4
5. Ф	395	1,28	1,27	0,3	310	1000	0,78	0,05	0,001	0,001	36,1
6. ЛЛ	5000	1,64	7,26	50	1,26	20	0,01	0,54	1,09	0,05	7,4

теплоенергетичного обладнання, захисту очисних споруд та металоконструкцій нафтогазовидобутку.

Розроблені синергетичні захисні композиції, на основі відходів ЧВО "Хімволокно" (Е-капролактама - К), РДХП "Азот" - масла ПОД (МП), КУВ та ін., в поєднанні з ФЛ, Р і синергістами (моно-, бі- та тригетероциклами із N, S- екзо- та ендоеатомами, відповідають вимогам ДОСТ 9.505-86 та мають ряд суттєвих переваг в порівнянні з відомими інгібіторами корозії (1,5 г/л), наприклад, в умовах втомного руйнування в 5М НСІ:

	ХОСП-10	С-5	КПІ-3	ЧФ	К+РІ	К+РЗ+Ін 2
χ_{H}	1,8	0,8	1,2	1,1	2,5	2,9

Ще більш значна технічна ефективність розроблених композицій на вторинній сировині перед відомими в H_2S - середовищі (НСІ, рНІ; H_2S , 1,7 г/л; $\text{C}_{\text{Ін}} = 2$ г/л):

	Ін	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
Visko + Ін 27	27	5,0	3,2	8,7	2,5
Visko + Ін 7	7	3,5	2,4	8,6	2,0
К + ПЧСА + Ін 7	7	9,8	8,7	44,3	8,4

Інгібіруючі композиції відповідають високій технологічності: при кислотному травленні вуглецевих сталей в 10% НСІ, 20% H_2SO_4 ($\text{C}_{\text{Ін}} = 2$ г/л), $T=353$ К, угар металу знаходиться на рівні Ін С-5 (7...8,5 кг/т), витрати кислоти - на рівні Ін С-5, ЧФ (14...15 кг/т);

поліпшують санітарно-гігієнічні умови праці у зв'язку з відсутністю неприємного запаху і мають понижену екологічну небезпеку (контролюємі токсикологічні показники нижче, ніж, наприклад, у ХОСП-10 та ін.).

Застосування інгібіруючої добавки (0,1 мас.%) - К+ПЧСА(9:1), в складі лако-фарбових покриттів на основі епоксидних смол, модифікованих КВС (1:1), забезпечує значне ресурсозбереження та підвищення хімічного опору зварних з'єднань трубних сталей І5Г2АФЮ, І6ГФР (зварювання з'єднаннями термозміцненнями) малоциклової втоми в 1,3-2 рази, в середовищі НАСЕ (3% NaCl, 0,5% CH₃COOH, H₂S, $\xi = 0,2\%$), а КР - в 2-2,5 рази. Добавка (0,1 мас.%) інгібітора К+РІ+Ін 7 в складі ПФ-смоли, модифікованої маслом ПОД (1:1), обумовлює економію рослинного масла та підвищує ті ж показники в 1,2-2,2 рази і 1,9-2,7 рази на зварних з'єднаннях сталі І6ГФР та І7ГІС (зварювання з охолодженнями).

Розроблені практичні рекомендації з утилізації відходів у протикорозійному захисті впроваджені на РДХП "Азот" і ЧВО "Хімволокно", а частина наукових розробок - в учбові екологічні та корозійні курси та в дипломне проектування - в розділі "Інженерна екологія".

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. На прикладі утилізації відходів ЧВО "Хімволокно" та РДХП "Азот" в складі інгібіруючих композицій показана можливість вирішення задач охорони навколишнього середовища, зниження екологічних збитків та забезпечення ресурсозбереження, зокрема, металофонду України та цінної дефіцитної сировини.

2. Науково обґрунтована еколого-економічна ефективність утилізації відходів: економічний ефект за диференційованими техно-економічними показниками складає лише по відходах РДХП "Азот" - ІІ5622 грн/рік, зниження екологічних збитків при утилізації ЧВО "Хімволокно" - К спільно із сільськогосподарським відходом Р та його похідним РІ в складі синергетичних інгібіруючих композицій (9:1) - $\Delta W = 3457 \dots 3801$ грн/рік.

3. Установлені контролюємі показники прогнозу санітарно-гігієнічної та екологічної оцінки утилізованих відходів, композицій, їх складових, напр., для РІ коефіцієнт видової чутливості КВЧ=2,6 (невиражена, 2 балл), кумулятивний ефект - помірний ($K_K = 2 \dots 5$; 3 балл); індивідуальні індекси токсичності (за ЛД₅₀) $K_i = 7,4 \dots 4,72$ (МІ), а Σ відходів складає 3,7...4,7 (3 клас небез-

пеки - помірно небезпечні речовини).

4. Визначена протикорозійна активність промислових та сільськогосподарських відходів як основи для вибору ефективних синергетичних композицій і установлений механізм їх дії. Це - інгібітори (Ін) з переважним гальмуванням хімічної корозії; МП, К і Р - Ін активаційно-блокуючого, а КУБ - блокуючо-енергетичного типу: в $H_2SO_4 + HCl$, рН1, 293К, на сталі 20 ($\epsilon=0,2\%$) $\chi = 324,8$ (МП); в H_2SO_4 , рН0, 333К на сталі 3 ($\epsilon=0,2\%$) $\chi = 210,3$ (К); в HCl рН0, 293К, ($\epsilon=0$) $\chi = 658,7$ (Р).

5. Оцінені вклади часткових ефектів інгібування корозії в сумарний χ в рядах моно-, бі- та тригетероциклів як синергістів та показана кореляція з кінетичними параметрами супряжених електродних процесів: максимальні вклади блокуючих ефектів відповідно дорівнюють $\chi_3 = 332,6$; 898 і 6663. Найбільший із них проявляє конденсований бензімідазол - Ін 27, з анельованим 1,3-діазининовим кільцем: в 0,1 н. HCl на сталі 20 він забезпечує практично повний захист від кислотної корозії, що зв'язано з присутністю в ньому двох ендоциклічних атомів N, значно підвищуючих здатність до реакцій нуклеофільного заміщення, хелатоутворення.

6. Розроблені синергетичні захисні композиції на основі відходів ЧВО "Хімволокно", РДХП "Азот" та ін. (МП, К, Р) із синергістами - похідними імідазолів з пониженою екологічною небезпечкою, високою технічною ефективністю ($\chi = 3895 \dots 6076$), які забезпечують ресурсозбереження та зменшення екологічних збитків.

7. Практичні рекомендації з утилізації відходів ϵ -капролактаму (К), масла ПОД (МП), рамрода (Р), його похідних та ін. в захисних композиціях впроваджені на ЧВО "Хімволокно" та РДХП "Азот", а частина наукових розробок - в навчальний процес в курсах "Основи екології", "Безпека життєдіяльності", тощо.

Основні результати досліджень за темою дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Старчак В.Г., Анищенко В.А., Кузина Н.А. Оптимизация эколого-коррозионной ситуации путем утилизации отходов производства Ровенского ГХП "Азот" // Физ.-хим. механика материалов. - 1994. - Т.30, № 6. - С.69-74.

2. Старчак В.Г., Косухина Л.Д., Кузина Н.А. Влияние конкурирующих сопряженных равновесий на токсичность не утилизируемых отходов // Совершенствование технологии гальванических покрытий. - Киров: Вятск, гос.техн.ун-т, 1994. - С.30.

3. Уменьшение загрязненности окружающей среды за счет утилизации отходов в противокоррозионной защите / В.Г.Старчак, В.А.Анищенко, Н.А.Кузина и др. // Экология химических производств. - Северодонецк: Физинтер, 1994. - С.242-243.

4. Кузіна Н.О., Саєнко І.В., Багін В.К. Ресурсозберігання і оптимізація електрохімічного захисту за рахунок утилізації відходів // Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів. - Донецьк: Дон.держ.техн.ун-т, 1995. - С.38.

5. Старчак В.Г., Кузина Н.А., Багин В.К. Роль водорода в химическом травлении стали // Водородная обработка материалов. - Донецк: МИА, Дон.гос.техн.ун-т, 1995. - С.110-111.

6. Старчак В.Г., Кузина Н.А., Багин В.К. Утилизация отходов для повышения стойкости стали к водороду // Водородное материаловедение. Водород и проблемы окружающей среды. - Казивели: НАН Украины, ИПМ, 1995. - С.274.

7. До питання про екологію одержання протикорозійних матеріалів / В.Г.Старчак, Н.О.Фортунова, В.О.Анищенко та ін. // Екологія. Охорона природи. Екологія. - Чернівці: ЧДПІ, 1996. - С.92-98.

8. Інгібітори корозії на основі невикористаних пестицидів як один з можливих шляхів їх утилізації / В.Г.Старчак, Ж.В.Замай, Н.О.Кузіна та ін. // Там же. - С.98-110.

9. Енергоефективні технологічні процеси у протикорозійній техніці / В.Г.Старчак, Н.О.Фортунова, І.М.Курмакова та ін. // Там же. - С.111-116.

10. *Ecology damage decreasing by utilization production waste in corrosion protection / V.G. Starchak, N.A. Fortunova, V.A. Anishenko et al. // Technology and the Environment: International ecological congress. - U.S. Academy of Technology, Russia; Kansas St. Univ, USA. - 1996. - P.5-6.*

11. О коррозионно-электрохимических характеристиках некоторых производных четвертичных солей имидазопиридиния / В.Г.Старчак, Ж.В.Замай, Н.А.Кузина и др. // Журн.прикладн.химии. - 1996. - Т.69, № 7. - С.1114-1117.

12. Утилізація відходів виробництва як технічний засіб охорони навколишнього середовища / В.Г.Старчак, І.М.Курмакова, Н.О.Кузіна та ін. // Людина та навколишнє середовище. - Одеса: Міносв. Укр. ІЗМН, ОДАХ. - 1996. - С.60.

13. Экологические аспекты утилизации отходов производства

РГХП "Азот", ЧПО "Химволокно" с добавками ПАВ в противокоррозионной защите / В.Г.Старчак, Н.А.Фортунова, В.А.Анищенко и др. // ПАВ и сырье для их производства. Белгород: НСРАН. - НПА "Синтез ПАВ", 1996. - С.79.

14. Опыт использования новых высокоэффективных технологий получения ингибиторов коррозии для электрохимической обработки металлов / В.Г.Старчак, В.А.Анищенко, Н.А.Кузина и др. // Высокоэффективные технологии в машиностроении. - Киев: УДЭНТЗ, Минобр. Укр., Нац.техн.ун-т Украины "КПИ", 1996. - С.81-82.

15. Влияние структуры 2-МБИ на частные эффекты ингибирования коррозии / В.Г.Старчак, Н.А.Кузина, А.Н.Красовский и др. // Журн. прикладн.химии. - 1994. - Т.67, № 9. - С.1524-1527.

16. Влияние структуры на ингибиторные свойства производных 2-МБИ / В.Г.Старчак, А.Н.Красовский, Н.А.Кузина и др. // Защита металлов. - 1995. - Т.31, № 1. - С.67-70.

17. О частных эффектах ингибирования кислотной коррозии стали / В.Г.Старчак, Н.А.Кузина, В.К.Багин и др. // Защита металлов. - 1995. - Т.31, № 6. - С.640-642.

18. Влияние структуры бромидов имидазо [1,2-а] азепиния на их противокоррозионную активность / В.Г.Старчак, И.А.Курмакова, Н.А.Кузина // Журн.прикладн.химии. - 1996. - Т.69, № 9. - С.1496-1500. Всего 33 найменування.

А Н Н О Т А Ц И Я

Кузина Н.А. Утилизация отходов производства с целью уменьшения экологического ущерба (на примере ЧПО "Химволокно", РГХП "Азот").

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.26.05 - инженерная экология, Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 1997.

Диссертация содержит результаты теоретических и экспериментальных исследований по обоснованию эколого-экономической эффективности утилизации промышленных отходов РГХП "Азот" (КУБ МЗА, МП и др.), ЧПО "Химволокно" (К) и сельскохозяйственных - неиспользуемых пестицидов (Р и его производные) в составе защитных композиций с синергетическими добавками (моно-, би- и тригетероциклы - производные имидазола: полимерные четвертичные соли замещенного

аммонія - ПЧСА и др.).

Получена дифференцированная аналитическая оценка защитных свойств композиций с учетом частных эффектов ингибирования (активационного, блокировочного и энергетического или двойнослойного). Прогнозная санитарно-гигиеническая, токсикологическая оценка позволила определить индексы токсичности, класс и степень опасности отходов, экологический ущерб. Научные разработки и практические рекомендации по уменьшению экологического ущерба путем утилизации производственных отходов для защиты стали от коррозии внедрены на РГХП "Азот" и ЧПО "Химволокно".

ABSTRACT

Kuzina N.A. Ecology damage decreasing by utilization of multitonnage waste in corrosion protection. Thesis for a candidate's degree. 05.26.05 –engineering ecology. Donbass State Academy of Building and Architecture, Makejvka, 1997.

Thesis is contained results of the theoretical and experimental researches on scientific ground of ecologic-economical efficiency utilization production waste RGChP "Azot" (KUB, MEA, MP a.o.), ChPO "Chimvolokno" (K) and agricultural waste pesticide (which not use)-R and its derivatives- in protection compositions compound with the synergetic additions (mono-, bi- and treecycles- the imidazole derivatives; polymeric quarternary substituted ammonium salts – PChSA a.o.) are asserted.

The differentiated analytical evaluation of compositions protection properties with consideration of the quotient inhibitor coefficients (activational, blocking and energetic, double-lamellar) have been received. The prediction sanitary hygiene, toxicological estimation was permitted to determine the toxical indexes, wastes class, the degree danger and the ecological damage. The scientific efforts and the practical recommendations on the ecology damage decreasing by utilization production waste for corrosion protection steel are introduced on RGChP "Azot" and ChPO "Chimvolokno".

Ключові слова: екологічні збитки, утилізація, кубові залишки, промислові та сільськогосподарські відходи, синергетичні добавки, гетероцикли, захисні композиції, часткові коефіцієнти інгібування, прогнозна санитарно-гігієнічна та екологічна оцінка.

AB3 (02)

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

635370

Підписано до друку 19.02.97 р.
Формат паперу 60x84 1/16 Об'єм 1
Замовлення № 01-85 Тираж 55 экз
Друк офсетний
ЧП "Тавно", Довбуш - 50, пр. Ватутіна, 21