

УДК 502.7:504.06+620.197:669.788

УТИЛІЗАЦІЯ ВИРОБНИЧИХ ВІДХОДІВ У ЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ

В. Г. Старчак, О. О. Савлук

Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка
вул. Гетьмана Полуботка, 53, 14013, м. Чернігів, Україна. E-mail: starchak@mail.ru

С. Д. Цибуля, Н. П. Буяльська

Чернігівський державний технологічний університет
вул. Шевченка, 95, 14027, м. Чернігів, Україна. E-mail: stcibula@yandex.ru

І. Д. Пушкарьова

Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління
вул. Урицького, 35, 03035, м. Київ, Україна. E-mail: iryynet@mail.ru

Обговорюється можливість утилізації виробничих відходів у модифікованих захисних покриттях з підвищенням техногенно-екологічної безпеки, експлуатаційної надійності технічних споруд та одержанням економії матеріальних та енергоресурсів.

Ключові слова: техногенно-екологічна безпека, модифікація захисних покриттів, техніко-економічна та соціально-екологічна ефективність протикорозійного захисту.

UTILIZATION OF THE PRODUCTION WASTE IN THE PROTECTION COATINGS

V. Starchak, O. Savluk

Chernigiv National Education University named T.G. Shevchenko
vul. Getmana Polubotka, 53, 14013, Chernigiv, Ukraine. E-mail: starchak@mail.ru

S. Tcibula, N. Bujalska

Chernigiv State Technological University
vul. Shevchenko, 95, 14027, Chernigiv, Ukraine. E-mail: stcibula@yandex.ru

I. Pushkaryova

State Ecological Academy of Postgraduate Education and Management, Kyiv
vul. Urickogo, 35, 03035, Kyiv, Ukraine. E-mail: iryynet@mail.ru

The possibility of utilization of the production waste in the modified protection coatings with increasing of the technogenous-ecological safety, the engineering reliability and with the receiving of material and energoresources economy is discussed in this work.

Key words: technogenous-ecological safety, production waste, modification of the protection coating, technical-economical and social-ecological efficiency of the protection corrosion.

УТИЛІЗАЦІЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

В. Г. Старчак, А. А. Савлук

Черниговский национальный педагогический университет им. Т.Г. Шевченко
ул. Гетьмана Полуботка, 53, 14013, г. Чернигов, Украина. E-mail: starchak@mail.ru

С. Д. Цибуля, Н. П. Буяльская

Черниговский государственный технологический университет
ул. Шевченка, 95, 14027, г. Чернигов, Украина
e-mail: stcibula@yandex.ru

И. Д. Пушкарева

Государственная экологическая академия последипломного образования и управления
ул. Урицкого, 35, 03035, г. Киев. E-mail: iryynet@mail.ru

Обсуждается возможность утилизации производственных отходов в модифицированных защитных покрытиях с повышением техногенно-экологической безопасности, эксплуатационной надежности технических сооружений и получением экономии материальных и энергоресурсов.

Ключевые слова: техногенно-экологическая безопасность, отходы производства, модификация защитных покрытий, технико-экономическая и социально-экологическая эффективность противокоррозионной защиты.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. В системі протикорозійного захисту захисні покриття займають перше місце (70–80%). Вони є широко розповсюдженими у протикорозійному захисті підводних, підземних металоконструкцій. Серед них важливе місце займають захисні покриття (ЗП) на епоксидних смолах (ЕПС) [1–3]: ЕП-0010 (грунтовка), ЕП-773 (емаль) та ін. ЗП на основі ЕПС мають сильну адгезію, високу хімічну стійкість в умовах дії агресивних газів, гарячих розчинів лугів, слабких розчинів

кислот, бензину, масел, велику термостійкість (до 200⁰С), витримують перепад температур (–60...+200⁰С). Але вони мають і недоліки: недостатню водонепроникність, що обмежує їх використання для захисту від дії води. Крім того ЕПС дефіцитні та коштовні. Тому широко використовується модифікація ЕПС фенолформальдегідними, кам'яновугільними (ФФС, КВС) смолами [2–7]. ЗП на основі епоксидно-кам'яновугільних смол мають високі захисні властивості та довговічність в умовах дії морської,

прісної води. Це пояснюється підвищенням адгезії, зниженням внутрішніх напружень, водонабухаємості, водопроникності, покращенням еластичності (ЕП-5116, ЕП-1155 та ін.) [4–13]. Але промислові ЗП недостатньо ефективні при наявності зсувних деформацій, що виникають в процесі експлуатації в цистернах, трубопроводах, та обумовлюють малоциклову втому (МЦВ), корозійне розтріскування (КР) – основні причини техногенних аварій [3, 4, 11, 13].

Мета роботи. Пошук синергічних добавок (СД) у ЕПС+КВС для підвищення експлуатаційної надійності та екологічної безпеки.

Таблиця 1 – Характеристика відходів, мас. %

1. Кубовий відход (К) першої дистиляції ε-капролактаму в цеху його регенерації на ВАТ «Хімволокно», 600 т/рік, ТУ 46–00204048.156–2001							
ε-Капролактаму	Олігомери						
	Всього		Нерозчинна фракція		Розчинна фракція		
25...50	36...59,6		24...40		12...19,6		
Усереднений склад кубових відходів регенерації ε-капролактаму							
ε-Капролактаму	Олігомери		Неорганічні сполуки	Лужні продукти	рН	W, %	ρ, кг/м ³
	Нерозчинні	Розчинні					
35	33,8	16,9	2,4	2,0	9,0	10,7	1062
2. Відход МП (2000 т/рік)							
Олігомери циклогексанона	Дициклогександіанон	Циклогексанол	Циклогексанон	Фенол	Легколеткі		
61-66	12...24	3...10	1...3	1...2	решта		
3. Відход КВС, ТУ 14-6-144-97 (2000 т/рік)							
Бігетероцикли	Сірка	Речовини, нерозчинні у		Вода	Зольність	ρ, кг/м ³	
		толуолі	хіноліні				
8,0	0,15	7,5	3,0	4,0	0,15	1200	

Експериментальні дані оброблялися методами математичної статистики, з використанням стандартної похибки S, яка становить при n=6, t=2,75 й довірчої ймовірності 0,95, – S=±5...10%. Визначали також коефіцієнт кореляції r регресійним аналізом за методом найменших квадратів. Малоюмовірні дані відкидали з урахуванням Q–критерію.

Результати експериментів наведені в табл. 2, 3 та рис. 1, 2.

Таблиця 2 – Ефективність захисту сталі в забрудненій річній воді (ІЗВ=3...3,9)

Показники захисту	ЗП	МЗП	МЗП з СД
Z, %	85,2	90,4	95,7
β, %	76,9	81,7	84,8
K, %	59,5	62,3	99,9
Кн, %	47,6	50,8	76,3
К _{КР}	15,8	30,2	110,1

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Експерименти проведені в забрудненій річній воді (ІЗВ=3...3,9), на сталі 20, 45, 30ХГСНА, 40Х та ін. за комплексною системою [11–14]. До складу ЕПС+КВС (1:1) було введено СД – відходи ВАТ «Хімволокно» – К, РХП «Азот» – МП, 5 мас. % (1:1), ГТЦ – гетероциклічні N, S, O-вмісні сполуки (відходи споживання, за строком вживання, з некондиційних пестицидів (НП) або НФП – фармпрепаратів), з тiazольним (Tz), імідазольними (Im) кільцями (табл. 1).

^x 1. ЗП – на основі ЕД-20 (ЕПС), МЗП – ЕД-20+КВС (1:1), МЗП з СД – К+МП (5 мас. %), 1:1; ГТЦ (НП або НФП) – 0,1 мас. %;
2. Z, β, K та Кн (%) – ступінь захисту сталі 20 від корозії, наводнювання, малоциклової корозійної, водневої втоми та К_{КР} – коефіцієнт гальмування КР сталі 30ХГСНА

Таблиця 3 – Екологічні переваги МЗП з СД

СД	Санітарно-гігієнічні показники			
	ЛД ₅₀	ГДК _{рз/сд}	ГДК _в	КН
К	6000	10/0,06	1,00	3
МП	3200	7,1/0,04	0,61	3
ГТЦ з ТЗ	2100	4,42/0,05	0,24	3
ГТЦ з Im	3200	4,61/0,07	0,32	3
Відомі Ін (СД)				
НДА	233	0,3/0,005	0,009	2
МСДА	950	1/0,008	0,01	2
ХОСП-10	725	0,5/0,007	0,008	2
^x 1. МЗП з СД – 4 клас небезпеки 2. КН – клас небезпеки				

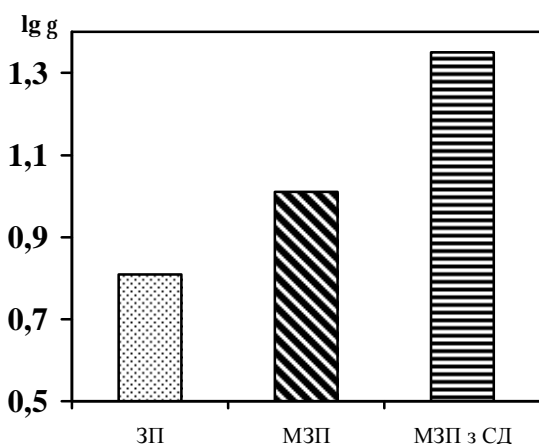
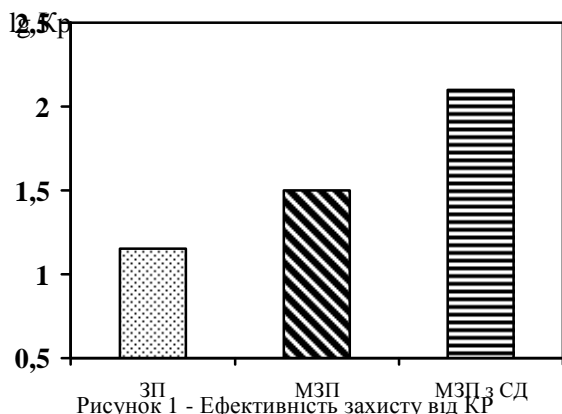


Рисунок 2 – Сумарний коефіцієнт гальмування корозії

Як видно з табл. 2, 3, рис. 1, 2 модифікація ЕПС кам'яновугільною смолою (КВС) та реакційноздатними ненасиченими олігомерами циклогексанону (МП), олігомерами К з амідними зв'язками та СД – ГТЦ обумовлює внутрішньомолекулярний синергізм за рахунок взаємодії епоксидних та оксигруп ЕПС з ароматичними та гетероциклами КВС, СД, металом (σ- та π-зв'язування, як за донорно-акцепторним, так і дативним механізмом). Це призводить до утворення макроциклічних металохелатних комплексів, що формують стійке, еластичне модифіковане захисне покриття.

В результаті підвищуються фізико-механічні, термічні, електричні, технологічні властивості МЗП, збільшується ресурс їх роботи, експлуатаційна надійність та значно зменшується вартість покриттів на вторинній сировині.

Металохелатні плівки з високою адгезією на поверхні металу забезпечують оптимальний баланс міцності та пластичності, що обумовлює підвищення малоциклової витривалості в забрудненій річній воді, довговічності та стійкості до корозійного розтріскування (особливо при наявності H₂S). Фізико-механічні властивості МЗП з СД відповідали ГОСТу 5971-78, 25366-82, а захисні властивості ГОСТу 9.407-84 – 1 бал.

Особливо слід відмітити екологічні переваги МЗП з СД (табл. 3), а також поліфункціональну роль СД: як прискорювачів твердіння МЗП із зниженням його температури (економія енергоресурсів), структуроутворювачів, інгібіторів та активних антипіренів (металохелатні комплекси). Зниженню горючості та підвищенню вогнезахисності, пожежної безпеки МЗП з СД сприяють також карбонільні групи в К, МП, ароматичні та ГТЦ-кільця в макромолекулярному ланцюзі.

ВИСНОВКИ. Багатотоннажні виробничі відходи (КВС, К, МП) забезпечують економію матеріальних ресурсів – дефіцитних ЕПС (більше, ніж на 50 %).

1. Використання відходів споживання (НП, НФП), як СД в МЗП, з К, МП значно підвищують техніко-економічну та соціально-екологічну ефективність протикорозійного захисту підводних металоконструкцій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Maune J.E. Protection by epoxy films // Brit. Corrosion J. – 1990. – V. 25. – № 13. – P. 189–190.
2. Антиккоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
3. Защитные ингибированные покрытия для повышения выносливости стали в H₂S-средах / В.Г. Старчак, Ю.И. Бабей, С.Я. Михальков, Л.И. Медведева // Коррозия и защита под напряжением и методы защиты. – Львов, 1989. – С. 363.
4. Модификация лакокрасочных материалов ингибирующими добавками для повышения эффективности защиты стали от коррозии / В.Г. Старчак, Л.И. Медведева, С.Я. Михальков // Защита металлов от коррозии органическими покрытиями. – Казань, 1989. – С. 42–43.
5. Лебедев В.П. Справочник по противокоррозионным покрытиям / В.П. Лебедев, Р.И. Кальма, В.Л. Авраменко. – Харьков: Прапор, 1998. – 231 с.
6. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, К.А. Жигалова. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
7. Фокин М.Н. Защитные покрытия в химической промышленности / М.Н. Фокин, Ю.В. Емельянов. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
8. Voxall I. Advances in surfaces-tolerant coating / I. Voxall // Pigm. and Resin Technol. – 1990. – V. 19. – № 13. – P. 4–6.
9. Wilday F. The way reduce of waste in lacquer-painting industry / F. Wilday // Polym. Paint. Col. J. – 1997. – V. 184. – № 43. – P. 115–119.
10. Лакокрасочные материалы и сырье для них / Е. Богомолва, И. Соколова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 5–6. – С. 19.
11. Цибуля С.Д. Розробка інгібіторів комплексної дії на вторинній сировині для захисту сталі від корозії та корозійно-механічного руйнування: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.14 «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії» / С. Д. Цибуля. – Львів, 1999. – 19 с.

12. 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. – С. 853–859.

13. Іваненко К.М. Науково-технічне забезпечення техногенної безпеки зварних конструкцій екологічно небезпечних виробництв: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / К.М. Іваненко. – Київ, 2007. – 21 с.

14. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. – Чернигов: ВСНТО, 1983. – 69 с.

REFERENCES

1. Protection by epoxy films / J.E. Mayne // Brit. Corrosion J. – 1990. – V. 25. – № 13. – P. 189–190.

2. Corrosion protection grounds and inhibited varnish-painting coatings / I.L. Rozenfeld, F.I. Rubinshtein. – M.: Chemistry, 1980. – 200 p. [in Russian].

2. The protection inhibited coatings for increasing of steel durability in H₂S-mediums / V.G. Starchak, Ju. I. Babei, S.Ja. Michalkov, L.I. Medvedeva // Corrosion and protection under bending stress. – Lvov, 1989. – P. 363 [in Russian].

3. Modification of the varnish-painting materials by the inhibitor additions for increasing of efficiency steel protection from corrosion / V.G. Starchak, L.I. Medvedeva, S.Ja. Michalkov // The metal corrosion protection by the organic coatings. – Kazan, 1989. – P. 42–43 [in Russian].

4. Lebedev V.P. Directory by the protection corrosion coatings / V.P. Lebedev, R.E. Kalma, V.A. Avramenko. – Charkov: Prapor, 1998. – 231 p. [in Russian].

binshtein, K.A. Givalova. – M.: Chemistry, 1987. – 304 p. [in Russian].

6. The protection coatings in a chemical industry / M.N. Fokin, Ju. V. Emeljanov. – M.: Chemistry, 1987. – 304 p. [In Russian].

7. Boxall I. Advances in surfaces-tolerant coating // Pigm. and Resin Technol. – 1990. – V. 19. – №13. – P. 4–6.

8. Wilday F. The way reduce of waste in lacquer-painting industry // Polym. Paint. Col. J. – 1997. – V. 184. – № 43. – P. 115–119.

9. Bogomolova E. The varnish-painting materials and raw material for them / Bogomolova E., Sokolova I. // The varnish-painting materials and their use. – 1996. – № 5–6. – P. 19 [in Russian].

10. Tcibula S.D. Complex action inhibitors development on the secondary raw materials for steel protection corrosion and corrosion-mechanical fractures: abstract of thesis for a candidate's degree: specialty 05.17.14 "Chemical resistance of materials and corrosion protection" / S.D. Tcibula– Lviv, 1999. – 19 p. [in Ukrainian].

11. Scientific bases of the ecology safety increasing of metalloconstructions by surface modification on protection corrosion / V.G. Starchak, N.P. Buyalsca, S.D. Tcibula a.o. // Physico-chemical mechanics of materials. – Spec. issue №4. – 2004. – Т. 2. – P. 853–859 [in Ukrainian].

12. Ivanenko K.M. The scientific-technical security of technogenous safety of welding construction for ecologic dangerous productions: abstract of thesis for a candidate's degree: specialty 21.06.01 «Ecological safety» / K.M. Ivanenko. – Kiev, 2007. – 21 p. [in Ukrainian].

13. Starchak V.G. Complex system of control and estimation of efficiency protection of steel from KMF in hydrogenating mediums. – Chernigov: VSNTO, 1983. – 69 p. [in Russian].

Стаття надійшла 20.11.2011.

Рекомендовано до друку

К.т.н., доц. Бахарєвим В.С.

5. Rozenfeld I.L. Metal corrosion protection of by varnish-painting coatings / I.L. Rozenfeld, F.I. Ru-