

502.174
B62

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

ВОДЯНКА Віра Романівна



УДК [502.72:621.794.4]:502.171

**СТВОРЕННЯ ЗАХОДІВ ДЛЯ ЗАПОБІГАННЯ ТЕХНОГЕННОГО
ЗАБРУДНЕННЯ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ ПРОДУКТАМИ ТРАВЛЕННЯ
МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Івано-Франківськ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського НАН України.



Науковий керівник

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
МАКАРОВ Анастолій Семенович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
імені А.В. Думанського НАН України,
завідувач відділу фізико-хімічної механіки
дисперсних систем.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

МАЛЬОВАННИЙ Мирослав Степанович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри прикладної екології та
збалансованого природокористування,

кандидат технічних наук, доцент
ХОХОТВА Олександр Петрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
доцент кафедри екології і технології
рослинних полімерів.

Захист відбудеться «25» жовтня 2012 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

Автореферат розіслано «24» вересня 2012 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05

В.Р. Хомин



an2295

АГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Підприємства машинобудівної промисловості, які широко розповсюджені в Україні чинять потужний негативний вплив на довкілля. Зокрема, травлення поверхні металевих конструкцій – широко розповсюджений процес у машинобудівній галузі. Під час травлення відбувається масовий викид токсичних речовин в навколишній повітряний басейн і утворюються небезпечні стічні води, що містять іони токсичних важких металів. Їх утилізація – складна технологічна задача. Важлива проблема сьогодення – розробка чи удосконалення технологій травлення металевих поверхонь з метою зниження викидів газів і скидів забруднюючих речовин у водні об'єкти навколишнього природного середовища.

Одним із перспективних напрямів розв'язання цієї проблеми – введення до складу травильних розчинів органічних компонентів які, не погіршуючи робочі характеристики електроліту й якість обробки металу, здатні сповільнювати швидкість розчинення його поверхні, підвищуючи екологічну безпеку технологічних процесів. Це призведе до зменшення техногенного забруднення довкілля.

Питання зменшення обсягів стоків і викидів газоподібних продуктів під час обробки поверхні металів та сплавів актуальні, а наслідки впровадження результатів наукових досліджень у цій галузі перспективні. Вирішенню цих екологічних проблем присвячена наша робота.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно тем науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України «Стратегія розвитку досліджень у галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007–2011 рр., держреєстр. № 0107U000148) та Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича МОН України «Дослідження нерівноважних фізико-хімічних процесів в гомогенних та гетерогенних системах» (2003–2007 рр., держреєстр. № 0103U004366), «Дослідження поведінки одно- та багатofазних фізико-хімічних систем» (2008–2011 рр., держреєстр. № 0108U001680).

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – удосконалення екологічної безпеки технологічних процесів обробки поверхні металів, зменшення викидів та скидів забруднюючих речовин в довкілля; оцінка екологічної безпеки застосування вибраних речовин (похідних сечовини, тіосемікарбазиду) для очищення стічних вод підприємств машинобудівної промисловості.

Завдання дослідження:

– дослідити вплив похідних сечовини та тіосемікарбазиду на екологічні та технологічні характеристики процесу очищення поверхні вуглецевих сталей, міді та її сплавів; встановити кореляцію скорочення питомих викидів нітроген оксидів і об'ємів стічних вод з механізмом інгібуючої дії запропонованих речовин;

– для покращення екологічної безпеки досліджуваного процесу дослідити вплив органічних інгібіторів на якість обробки поверхні металу,

диспергуючу дію добавок з поверхнею продуктів корозії, визначити оптимальні параметри (концентрація інгібітору, час і температуру травлення) проведення технологічної обробки поверхні металевих конструкцій;

– визначити питомі об'єми газоповітряних викидів та скидів стічних вод, що утворюються під час проведення обробки поверхні металевих конструкцій при використанні розчинів запропонованих складів;

– дослідити процеси комплексоутворення рекомендованих речовин з атомами та іонами Феруму, Купруму, визначити доцільність їх використання під час очищення стічних вод баромембранними методами.

Об'єкт дослідження: процеси, що відбуваються під час очищення конструкційних матеріалів (вуглецеві сталі, мідь і її сплави), а також вилучення іонів Феруму і Купруму з відпрацьованих розчинів.

Предмет дослідження: методи та засоби попередження техногенного забруднення навколишнього природного середовища під час очищення поверхні вуглецевих сталей, міді та її сплавів; вплив Сульфур- і Нітрогенвмісних речовин на перебіг вилучення іонів Купруму та Феруму з відпрацьованих розчинів.

Методи дослідження: гравіметричний – для встановлення швидкості розчинення металу у робочому розчині травлення або полірування; спектрофотометричний – для визначення адсорбції добавок на поверхні частинок металів і продуктах їх корозії; седиментаційний аналіз і мікроелектрофорез – для з'ясування питомої поверхні зразків та заряду частинок продуктів корозії у водному середовищі; турбидиметричний – для вивчення седиментаційної та агрегативної стійкості продуктів корозії, інтенсивності міжчастинної взаємодії в гідросуспензіях, якості полірування поверхні міді та її сплавів; електрохімічний – для визначення ефективності органічних доданків в процесі обробки поверхні металевих конструкцій; ізомольарних серій – для дослідження складу комплексів та їх константи нестійкості; баромембранний – для очищення відпрацьованих розчинів; титриметричний метод – для виявлення кількісного вмісту іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} у відпрацьованих розчинах.

Наукова новизна одержаних результатів. Запропоновано склади робочих розчинів для технологічної обробки поверхні вуглецевих сталей, міді та її сплавів, шляхом додавання органічних речовин з тіо- або аміногрупами, які сприяють зменшенню викидів нітроген оксидів у атмосферу та скороченню об'ємів відпрацьованих рідин під час кислотного травлення металевої поверхні;

Вперше показана можливість комплексного застосування тіосемікарбазиду в кислотних розчинах для травлення поверхонь вуглецевих сталей, міді та її сплавів, а також для очищення промислових стоків від іонів Купруму та Феруму баромембранними методами;

Розвинуто положення про особливості захисної антикорозійної дії сульфосаліцилової кислоти, похідних сечовини та тіосемікарбазиду під час травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів;

Набули подальшого розвитку нанофільтраційний та ультрафільтраційний методи очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів Купруму та Феруму, які основані на утворенні комплексних сполук з вище згаданими іонами та тіосекарбазидом; очищені промислові стоки можна повторно використовувати у виробництві або ж зливати у міську каналізацію.

Практичне значення одержаних результатів. Створені розчини технологічної обробки поверхні вуглецевих сталей та полірування міді і її сплавів, які містять екологічно безпечні інгібітори, запропоновано для практичного використання; застосовані органічні доданки дешеві, доступні і випускаються хімічною промисловістю України.

Використання запропонованих оптимальних параметрів (склади розчинів, температура, тривалість) процесу травлення і полірування поверхні металу дозволяє значно зменшити витрати електроенергії протягом року.

Створені розчини мають велику стабільність, зберігають експлуатаційні характеристики від 3,5-х до 4,0-х місяців, що забезпечує зменшення утворення відпрацьованих рідин, і як наслідок – скорочення об'ємів скидів промислових відходів.

Проведені дослідно-промислові випробовування технологічного процесу травлення металевих конструкцій (ТОВ «Машинобудівний завод», м. Чернівці) показали екологічну і технологічну доцільність запропонованої технології.

Новизна розроблених розчинів травлення вуглецевих сталей та полірування міді та її сплавів підтверджена патентом на корисну модель №23381 та 2 патентами України на винахід: №88247, №88248.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних джерел, експериментальні дослідження, обробка та систематизація одержаних результатів проведені здобувачем особисто. Постановка задач, трактування експериментальних результатів, обговорення висновків проводилися з науковим керівником д.т.н. А. С. Макаровим і к.х.н. С. Д. Боруком. Постановка задачі досліджень щодо впливу здатності органічних речовин сповільнювати швидкість розчинення металу в розчинах технологічної обробки проводилися разом з д.х.н. Я. Ю. Тевтулем. Постановка задачі досліджень щодо баромембранного очищення вод, отриманих після обробки поверхні металу виробу, від важких металів здійснювалася під керівництвом к.х.н. М. М. Балакіної та д.т.н. А. С. Макарова.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на: II-й і III-й Всеукраїнських конференціях «Домбровські хімічні читання» (2005 р., Чернівці та 2007 р., Тернопіль), 7-й Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (2006 р., Київ), Міжнародній конференції за результатами фундаментальних досліджень за 2006 рік в рамках транскордонного співробітництва Україна – Румунія: Результати і перспективи транскордонного співробітництва в контексті євроінтеграційних процесів (2007 р., Чернівці), 6-й Міжнародній науковій конференції «Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки» (2007 р., Чернівці), 11-й і 12-й наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (2007, 2009 рр., Львів),

Українському науковому семінарі «Мембранні та сорбційні процеси і технології» (2009 р., Київ), 1-й Міжнародній науково-практичній конференції, науково-технічній виставці-форуму «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» (2009 р., Одеса), Українському екологічному конгресі «Структурна перебудова та екологізація економіки в контексті переходу України до збалансованого розвитку» (2009 р., Київ), NATO Advanced Research Workshop «Advanced water supply and wastewater treatment: a road to safer society and environment» (2010 р., Львів).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано в 18 наукових працях, в тому числі 7 статтях (із них 5 у фахових виданнях, що відповідають вимогам Департаменту атестації кадрів та 2 у закордонних журналах), отримано патент на корисну модель і 2 патенти України на винахід та 8 тезах доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Робота викладена на 194 сторінках машинописного тексту. Вона містить 46 рисунків, з них 17 – на окремих сторінках і 21 таблицю, з них 2 – на окремих сторінках (усього 10 окремих сторінок з ілюстраціями). Обсяг бібліографії 151 найменування (17 с.).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження, висвітлено наукову новизну одержаних результатів та їх практичне і теоретичне значення.

У першому розділі на основі проведеного аналізу літератури обгрунтована перспективність подальшої розробки удосконалення екологічної безпеки існуючих технологій обробки поверхні металу виробу як напрямок зменшення утворення забруднюючих речовин, які потрапляючи в атмосферу чи гідросферу, забруднюють їх. Приділено увагу використанню органічних інгібіторів, як одному з ефективних, універсальних і економічно доцільних способів зменшення розчинення поверхні металу в кислих електролітах. Розглянуто процеси комплексоутворення у поєднанні з баромембранними методами для очищення відпрацьованих розчинів кислотного травлення від іонів важких металів.

У другому розділі обгрунтований вибір напряму досліджень, наведені основні характеристики об'єктів досліджень – екологічна безпека технологічних процесів обробки поверхні металевих конструкцій у присутності органічних речовин, що містять у складі молекули аміно- і тіогрупи як напрямок зменшення техногенного забруднення довкілля.

Крім того, у другому розділі описані методики проведення експериментів. Наведені методи оцінки вірогідності отриманих експериментальних результатів.

У третьому розділі показано шляхи зменшення антропогенного навантаження на довкілля під час травлення поверхонь матеріалів металевих конструкцій. Досліджено вплив на екологічні та технологічні характеристики процесів травлення будови молекул інгібіторів з тіо-, або аміно

функціональними групами. Вплив обраних речовин на характеристики проведення процесу технологічної обробки поверхні металу контролювали за двома групами показників: екологічні характеристики – питомі викиди нітроген оксидів у атмосферу; концентрація іонів металів у відпрацьованих розчинах; питомі об'єми відпрацьованих розчинів; швидкість розчинення металу; технологічні – якість обробки поверхні; втрата маси зразком; швидкість розчинення металу.

Дослідження проводили за температури 293 ± 2 К впродовж 5-ти хвилин для вуглецевих сталей і 30-ти секунд для міді та її сплавів.

Один із шляхів підвищення ефективності захисної дії поверхні вуглецевих сталей – створення композицій з двох чи більше індивідуальних речовин. Варіюванням кількостями і природою компонентів суміші можна значно збільшити захисні властивості інгібіторів та розширити сферу їх застосування. Ефекти взаємного впливу компонентів щодо захисної дії суміші призведуть до підвищення екологічних та технологічних характеристик розчинів травлення поверхні металів. Це дозволить покращити екологічну обстановку в районі розташування машинобудівних підприємств.

У роботі досліджено композицію речовин для обробки поверхні вуглецевих сталей, що містить два інгібітори:

Інгібітори 1-ої групи – бензолсульфокислота, сульфосаліцилова та сульфанілова кислоти; інгібітори 2-ої групи – тіосемікарбазид, ацетилсечовина, піримідон, сечовина, N-етоксіфенілсечовина.

Параметри процесу травлення сталей Ст10 і Ст3 у базовому розчині та за наявності інгібіторів першої групи подано у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри процесу травлення сталей Ст10 і Ст3
у базовому розчині та за наявності інгібіторів 1-ої групи

Інгібітор	C , г/дм ³	$(\Delta m, \text{мг}) / (d, \text{мм})$	W_c , г/м ² ·год	V_{NO_x} , мг/дм ³	V_p , л/м ²
Базовий розчин	-	98/1,4	117,6	112,3	38
Бензолсульфокислота	10,0	28/0,40	33,6	52,9	14
Сульфосаліцилова кислота	10,0	29/0,41	34,8	41,7	15
Сульфанілова кислота	10,0	51/0,73	61,2	71,3	24

Примітка: C – концентрація інгібітору в розчині травлення; Δm – зміна маси зразка після травлення поверхні металу; d – товщина шару розчиненого металу; W_c – швидкість розчинення металу; V_{NO_x} – питомі викиди NO_x ; V_p – питомий об'єм відпрацьованого розчину.

Як показав порівняльний аналіз дії інгібіторів 1-ої групи (табл. 1.) ефективність впливу добавок бензолсульфокислоти та сульфосаліцилової кислоти за концентрації 10 г/дм³ приблизно однакова. Вказані речовини у більшій мірі сповільнюють швидкість розчинення металу, ніж сульфанілова кислота.

Тобто екологічні та технологічні характеристики проведення процесу травлення покращуються у зіставленні з використанням сульфанілової кислоти. Виходячи з індивідуальних властивостей бензолсульфокислоти та

сульфосаліцилової кислоти, а також масштабів їх застосування, для подальшої роботи була обрана сульфосаліцилова кислота.

Досліджено вплив інгібіторів 2-ої групи у сукупності з сульфосаліциловою кислотою на покращення екологічних та технологічних характеристик процесів травлення (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри процесу травлення сталей Ст10 і Ст3 у розчинах за наявності сульфосаліцилової кислоти та інгібіторів 2-ої групи

Інгібітор	C , г/дм ³	$(\Delta t, \text{мг}) / (d, \text{мкм})$	W_c , г/м ² ·год	V_{NO_x} , мг/дм ³	V_p , л/м ²
Сечовина	2,0	20/0,29	24,0	24,3	10,0
Ацетилсечовина	2,0	7/0,10	8,4	4,5	3,5
Піримідон	2,0	10/0,14	12,0	5,6	5,0
N-п-етоксіфеніл-сечовина	1,5	42/0,60	50,4	34,4	21,0
Тіосемікарбазид	0,2	3/0,04	3,6	3,75	3,0

Примітка: Позначення і пояснення параметрів у таблиці 2 такі ж як у таблиці 1.

Виявлено, що кращі інгібіторні властивості має ацетилсечовина (2,0 г/дм³) або тіосемікарбазид (0,2 г/дм³) у сукупності з сульфосаліциловою кислотою так як, під час травлення виділяється найменша кількість нітроген оксидів та утворюється незначна кількість відпрацьованих рідин у порівнянні з іншими дослідженими інгібіторами 2-ої групи (табл. 2).

Отримані позитивні результати дозволили рекомендувати для травлення вуглецевих сталей розчини такого складу:

Розчин №1 складу (г/дм ³):		Розчин №2 складу (г/дм ³):	
Хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$)	– 200;	Хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$)	– 200;
Нітратна кислота ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$)	– 120;	Нітратна кислота ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$)	– 120;
Сульфосаліцилова кислота	– 10;	Сульфосаліцилова кислота	– 10;
Ацетилсечовина	– 2,0;	Тіосемікарбазид	– 0,2;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .	Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

Вивчено здатність ряду похідних тіоамідів сповільнювати швидкість розчинення міді та її сплавів у базовому розчині травлення та полірування.

З даних таблиці 3 можна зробити висновок, що найкращими інгібіторними і блискоутворюючими добавками є фенілтіосемікарбазид і тіосемікарбазид за концентрації 0,15 г/дм³. Застосування цих добавок під час кислотного травлення металів призводить до різкого зменшення викидів нітроген оксидів в атмосферу, що запобігає її забрудненню і поліпшує умови праці. Скорочуються питомі об'єми відпрацьованих розчинів, що здешевлює і спрощує очищення утворених стічних вод, поліпшує екологічну обстановку в регіоні. Водночас введення до розчину полірування рекомендованих інгібіторів призводить до зростання продуктивності проведення технологічного процесу, що поліпшує експлуатаційні характеристики розчину.

Таблиця 3

Параметри процесу полірування міді та її сплавів у базовому розчині і за наявності інгібітору

Інгібітор	C_p , г/дм ³	Δt , мг/д, мкм	W_c , г/см ² ·год	V_{NO_x} , мг/дм ³	V_p , л/дм ²	Δ , %
Базовий розчин	-	430/6,14	860,0	181,0	18,2	+2
Тіосечовина	0,15	250/3,57	500,0	76,1	4,0	+15
Тіоцетамід	0,15	190/2,71	380,0	65,0	3,0	+4
Рубеановоднева кислота	0,15	170/2,43	204,0	59,0	12,5	-7
Тіосемікарбазид	0,15	130/1,86	260,0	7,6	0,65	+17
Фенілтіосемікарбазид	0,15	115/1,64	230,0	7,5	0,6	+12

Примітка: Позначення і пояснення параметрів у таблиці 3 такі ж як у таблиці 1; Δ – зміна блиску поверхні, %.

Враховуючи експлуатаційні характеристики фенілтіосемікарбазиду та тіосемікарбазиду для полірування міді та її сплавів рекомендовано розчин такого складу:

Розчин №3 складу (г/дм³):

Фосфатна кислота ($\rho = 1,834$ г/см ³)	– 275;
Оцтова кислота ($\rho = 1,049$ г/см ³)	– 125;
Нітратна кислота ($\rho = 1,340$ г/см ³)	– 100;
Тіосемікарбазид	– 0,15;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

Зроблено промислове випробування експлуатації розчинів травлення запропонованих складів на підприємстві ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці. Проведений розрахунок екологічної та економічної ефективності дії досліджуваних речовин під час травлення поверхні металів свідчить про доцільність впровадження рекомендованих розчинів. Використовуються доступні компоненти, що випускаються хімічною промисловістю України.

Відомо, що забруднення довкілля сполуками важких металів і газозабруднюючими речовинами створює широкий спектр екологічних проблем. Це високотоксичні речовини, акумуляція яких в навколишньому середовищі призводить до порушення екологічної рівноваги і негативно впливає на умови проживання людей. Значна частина таких забруднень відбувається внаслідок діяльності машинобудівної промисловості.

Виділяють 5 класів небезпеки виробництв, у яких ширина санітарно-захисної зони може бути від 50 до 3000 метрів. Машинобудівні заводи відносяться до підприємств 4 класу небезпеки (ширина санітарно-захисної зони (СЗЗ) – 100 м).

Оскільки негативний вплив забруднювачів повітря на живі організми безпосередньо залежить не від обсягів викиду речовин в атмосферу, а від концентрацій, що утворюються в приземному шарі повітря, яким дихають люди, нами проведено обчислення концентрацій NO_x , що досягаються в приземному шарі повітря та визначено ширину СЗЗ травильних цехів під час використання відомих і рекомендованих нами технологій. Для цього використана комп'ютерна сертифікована програма Еол-Плюс.

З використанням цієї програми було виконано розрахунок концентрацій розсіювання нітроген оксидів в атмосферному повітрі, які утворюються внаслідок травлення поверхні міді і її сплавів, вуглецевих сталей Ст10 і Ст3. Із розсіювальних карт встановлено, що: 1) традиційна технологія травлення поверхні вуглецевих сталей зумовлює концентрацію нітроген оксидів на межі СЗЗ 0,26 ГДК. Із застосуванням пропонованих нами технологій №1 та №2 концентрація цього забруднювача на межі СЗЗ знижується відповідно до 0,0098 та 0,0082 ГДК.

2) традиційна технологія травлення поверхні міді і її сплавів зумовлює концентрацію нітроген оксидів на межі СЗЗ 0,39 ГДК. Із застосуванням пропонованої нами технології №3 концентрація цього забруднювача на межі СЗЗ знижується до 0,17 ГДК.

Отже, впровадження рекомендованих технологій дозволяє поліпшити екологічну безпеку атмосферного повітря, що відповідно призведе до поліпшення стану здоров'я людей та життєвої діяльності екосистем.

У четвертому розділі досліджено особливості дії запропонованих речовин (сульфосаліцилової кислоти, тіосемікарбазиду, сечовини, ацетилсечовини, піримідону) на екологічні характеристики процесів травлення металевих поверхонь.

Зокрема, вивчено прогнозовану асоціативну взаємодію в розчині травлення між інгібіторами 1-ої (сульфосаліцилова кислота) та 2-ої (сечовина, ацетилсечовина, піримідон, тіосемікарбазид) груп.

Досліджено, що піримідон і тіосемікарбазид у сукупності з сульфосаліциловою кислотою не утворюють асоціатів в розчині, так як не спостерігається зміщення максимумів смуг поглинання між досліджуваними речовинами. На підставі отриманих результатів зроблено висновок, що на поверхні металу ці речовини адсорбуються як окремі молекули.

Аналіз залежностей оптичної густини досліджуваних розчинів, на прикладі рисунку 1, дозволяє говорити, що між сульфосаліциловою кислотою і сечовиною, а також сульфосаліциловою кислотою і ацетилсечовиною відбувається асоціативна взаємодія, що призводить до батохромного зміщення максимумів смуг поглинання у порівнянні з розчином сечовини чи ацетилсечовини.

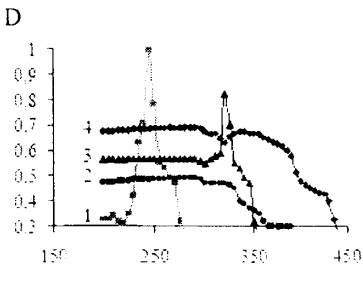


Рисунок 1 – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів сечовини, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші:

1 – сечовина; 2 – сечовина (у кислому середовищі); 3 – сульфосаліцилова кислота і сечовина ($C_{сечовини} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³); 4 – сульфосаліцилова кислота.

Спектральний аналіз утворюваних асоціатів в розчині дозволяє констатувати, що сполуки, які утворюються, мають дуже малу стійкість і здатні існувати лише певний час в об'ємі розчину, а на поверхні металу інгібітори адсорбуються як індивідуальні молекули з утворенням щільного адсорбційного шару, який запобігає інтенсивному розчиненню металеві поверхні.

Встановлено, що адсорбція добавок на поверхні досліджуваних порошків носить мономолекулярний характер.

Аналіз залежностей, зображених на рисунку 2 дозволяє говорити, що на порошках заліза і сталі адсорбція сульфосаліцилової кислоти відбувається у меншій мірі порівняно з адсорбцією на оксидах. Ацетилсечовина, на відміну від усіх інших речовин (рис. 3), найліпше адсорбується на поверхні заліза та сталі. За здатністю адсорбувати сечовину, піримідон та тіосемікарбазид адсорбенти розташували у такий ряд:

Ферум(II) оксид > Ферум(III) оксид > порошок заліза > порошок сталі.

Аналіз адсорбції цих речовин на вказаних адсорбентах дозволяє говорити, що ліпшу адсорбційну здатність мають оксиди.

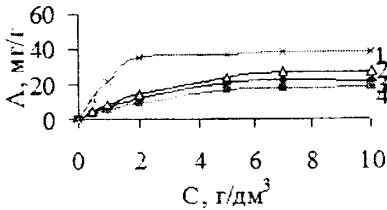


Рисунок 2 – Ізотерми адсорбції сульфосаліцилової кислоти:
1 – FeO, 2 – Fe₂O₃, 3 – Fe, 4 – Ст10.

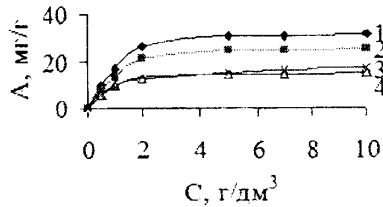


Рисунок 3 – Ізотерми адсорбції ацетил сечовини:
1 – Fe, 2 – Ст10, 3 – FeO, 4 – Fe₂O₃.

Тобто сечовина, піримідон і тіосемікарбазид мають не тільки хороші адсорбуючі, але і диспергуючі властивості, а це призводить до покращення екологічних та технологічних характеристик досліджуваних розчинів травлення.

Дослідження адсорбції тіосечовини і тіосемікарбазиду на поверхні міді та її сплавів показали, що вона носить мономолекулярний характер. Доведено, що досліджувані речовини створюють щільний адсорбційний шар на поверхні металу при концентрації менше 1 г/дм³.

Таким чином, проведені дослідження показали, що вплив рекомендованих речовин на екологічні та технологічні характеристики процесу травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів значною мірою визначається їх здатністю адсорбуватись на металевій поверхні. Отже, механізм адсорбції здійснює суттєвий вплив на екологічну безпечність запропонованої технології, що призводить до зменшення обсягів утворення стічних вод та виділення нітроген оксидів у процесі травлення.

Вивчено вплив сульфосаліцилової кислоти, ацетилсечовини, тіосемікарбазиду та їх комбінацій на агрегативну стійкість водних суспензій ферум оксидів та продуктів корозії.

Аналіз залежності коефіцієнта седиментаційної стійкості K від концентрації добавок, на прикладі сульфосаліцилової кислоти (рис. 4), дозволяє зробити висновок, що седиментаційна стійкість зростає зі збільшенням концентрації інгібітору до певного значення. Встановлено, що за певного співвідношення компонентів добавок (сульфосаліцилова кислота – ацетилсечовина, сульфосаліцилова кислота – тіосемікарбазид) досягається оптимальний режим обробки поверхні металу, коли інгібітори захищають метал і в достатній мірі здатні диспергувати продукти корозії. Це призводить до диспергації продуктів корозії в розчинах хімічного травлення, що покращує його екологічні та експлуатаційні характеристики.

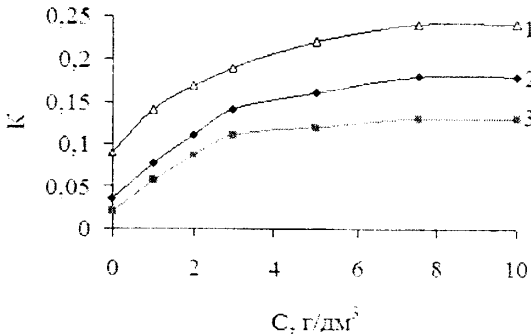


Рисунок 4 -- Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості K від концентрації сульфосаліцилової кислоти:

1 – продукти корозії сталі Cr10;
2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO .

Крім того, відділення частинок іржі призводить до зростання площі контакту між частинками продуктів корозії та робочими розчинами, що дозволяє ефективно їх розчинити, запобігти непродуктивному використанню кислот, зменшити викиди нітроген оксидів та скиди стічних вод. Прискорення відділення іржі та окалини від поверхні металу дозволяє скоротити час проведення процесу травлення поверхні, не погіршуючи якості її обробки.

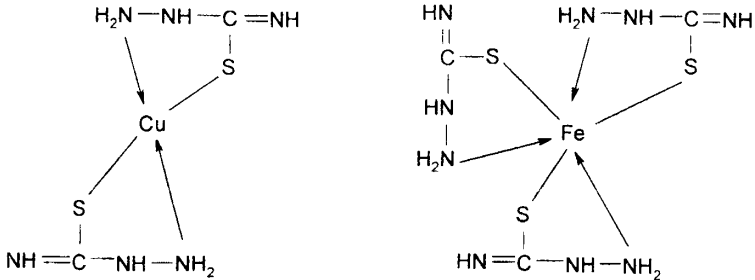
У п'ятому розділі наведені результати досліджень по використанню рекомендованих речовин для підвищення ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів баромембранними методами.

Враховуючи, що відпрацьовані розчини після очищення від сполук іонів важких металів скидаються в навколишнє середовище необхідно було розробити шляхи більш повного очищення стічних вод, що призведе до значного скорочення скиду забруднюючих речовин.

Зроблено допущення: якщо іони Купруму та Феруму здатні утворювати комплексні сполуки з тіосемікарбазидом, то це явище можна ефективно використовувати під час очищення стічних вод методами ультрафільтрації та нанофільтрації.

Нами встановлено, що іони досліджуваних металів утворюють з тіосемікарбазидом комплексні сполуки. Цей висновок зроблено на підставі виявленого батохромного зміщення максимумів смуг поглинання розчинів, що містять іони Fe^{3+} або Cu^{2+} і тіосемікарбазид у порівнянні з розчином тіосемікарбазиду.

З'ясовано, що комплексні сполуки Феруму та Купруму з тіосемікарбазидом утворюються за таких стехіометричних співвідношень – 1:3 та 1:2 відповідно. Враховуючи цей фактор та будову досліджуваних речовин, передбачено молекулярні та структурні формули утворених комплексів:



Визначено константи нестійкості комплексних сполук феруму та купруму: $[\text{Fe}(\text{Tsk})_3]$: $K_{\text{н}}=2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cu}(\text{Tsk})_2]$: $K_{\text{н}}=3 \cdot 10^{-5}$.

Отримані результати свідчать про стійкість утворених комплексних сполук.

Для перевірки гіпотези про можливість очищення розчинів від комплексних сполук феруму та купруму проведено низку досліджень з використанням непротічної баромембранної комірки. Визначено робочі характеристики мембран, а саме питому продуктивність і коефіцієнти затримування. Експерименти проводили за температури 293 К.

Очищення відпрацьованих рідин методом ультрафільтрації проводили за тиску 0,75 МПа, а нанофільтрації – 1,5 МПа, так як при цьому досягнути максимальні значення коефіцієнтів затримування іонів.

Під час ультрафільтраційних досліджень встановлено, що коефіцієнти затримування іонів Феруму(III) та Купруму(II) близькі і сягають 98 %, а залежність питомої продуктивності (I_f) мембрани докорінно відрізняється. Для купрумвмісних імітатів значення I_f практично не змінюється і дорівнює $\sim 0,18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ год})$, а для ферумвмісних імітатів спостерігається різке зменшення значень питомої продуктивності (рис. 5).

Аналіз кінетичних закономірностей дозволив висловити припущення, що ферумвмісні імітати закупорюють пори мембрани під час ультрафільтрації за рахунок проникнення в них іонів Феруму, що робить цей процес неекономічним. Враховуючи цю обставину для очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі Ст10 та Ст3 вибрано нанофільтрацію.

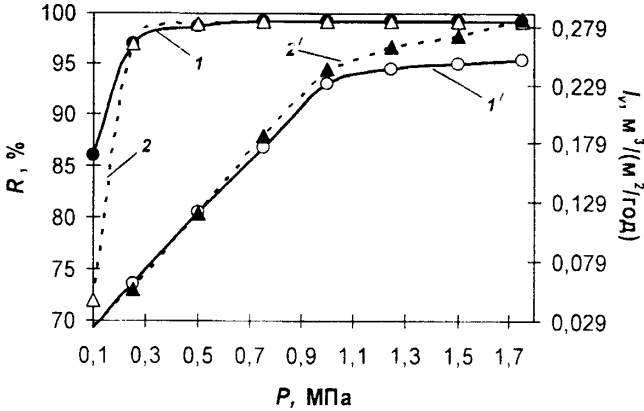


Рисунок 5 – Залежність коефіцієнтів затримування тіосеїкарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності від величини робочого тиску:

- 1 – коефіцієнти затримування тіосеїкарбазидного комплексу Fe^{3+} ;
- 1' – питома продуктивність тіосеїкарбазидного комплексу Fe^{3+} ;
- 2 – коефіцієнти затримування тіосеїкарбазидного комплексу Cu^{2+} ;
- 2' – питома продуктивність тіосеїкарбазидного комплексу Cu^{2+} .

Встановлено, що під час нанофільтрування купрумвмісного імітату, як і у випадку ультрафільтраційного очищення, питома продуктивність мембрани ОПМН–П залишається майже постійною і коливається в межах $0,0608 \div 0,0610 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Проте у випадку ферумвмісного імітату цей показник у залежності від ступеня відбору пермеату Q_p/Q_3 зменшується, але не так різко. Отже, процес нанофільтрування може бути реалізований.

Проведені дослідження дозволяють говорити, що після грубого очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів з міді та її сплавів, а також вуглецевих сталей, вони можуть бути доочищені від іонів Cu^{2+} ультрафільтрацією і нанофільтрацією, а від іонів Fe^{3+} – тільки нанофільтрацією.

Після фільтрації концентровані залишки можна утилізувати. Утворені комплексні сполуки стійкі тільки в кислому середовищі і при нейтралізації розчинів руйнуються. Це підтверджується відсутністю максимумів на спектрах смуг поглинання, характерних для тіосеїкарбазидних комплексів феруму (рН = 5,5÷6,5) і купруму (рН = 6,5÷7,5).

З нашої точки зору екологічно доцільним, враховуючи рН очищених розчинів, є повторне застосування води в технологічному процесі. Крім зменшення скидів відпрацьованих розчинів це дозволить економити кислоти, необхідні для виготовлення робочих розчинів.

У Західній Україні значні площі ґрунтового покриву слабо забезпечені мікроелементом мідь і тому виділені з відпрацьованих розчинів продукти

можна пропонувати для використання в якості джерела мікроелементів. Утворені відходи можна використовувати як сировину для виробництва отрутохімікатів, або мікродобрив в сільському господарстві.

У роботі проаналізовано можливе зменшення утворення забруднювачів води за рахунок застосування запропонованих нами технологій травлення поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів на прикладі інформації про утворення забруднюючих речовин на виробництві ТДНТП «Промінь», де функціонує травильне устаткування (табл. 4).

Таблиця 4
Концентрації забруднюючих речовин у очищених стічних водах ТДНТП «Промінь» до і після впровадження баромембранних технологій

Показники складу стічних вод	Концентрації забруднюючих речовин в очищених стічних водах на ТДНТП «Промінь», г/дм ³	Скиди, перераховані в т/рік на ТДНТП «Промінь»	Концентрації забруднюючих речовин в очищених стічних водах запропонованих нами технологій	Скиди, перераховані в т/рік (оціночні) при використанні запропонованих нами технологій на ТДНТП «Промінь», г/дм ³
Залізо (заг.)	0,1	0,0064	0,007	0,00045
Іони Купруму	Не визначали	Не визначали	від 0,007 до 0,07	Не визначали
Нітрати	40	2,574	25	1,608
Фосфати	3,12	0,201	2,89	0,186
Хлориди	300	19,304	260	16,730

ТДНТП «Промінь» належить до підприємств електронного профілю. Такі заводи, як правило, оснащуються складною системою водопідготовки (наприклад, виробництво пом'якшеної води), станціями для очищення промислових стоків від важких металів (Ni, Cr, Cd, Cu, Zn, Pb тощо) і нейтралізації стоків травильних виробництв.

Згідно таблиці 4., зроблено висновок, що баромембранні технології забезпечують зниження концентрації забруднювачів у відпрацьованих рідинах відносно існуючої технології на виробництві ТДНТП «Промінь» на: Fe³⁺ – 0,093 г/дм³; NO₃⁻ – 15 г/дм³; PO₄³⁻ – 0,23 г/дм³; Cl⁻ – 40 г/дм³. Отже, застосування запропонованих нами технологій травлення вуглецевих сталей, міді і її сплавів на виробництві ТДНТП «Промінь» може забезпечити зниження скидів забруднюючих речовин згідно таблиці 4 на: Fe³⁺ – 0,00045 т/рік, NO₃⁻ – 0,966 т/рік, PO₄³⁻ – 0,015 т/рік, Cl⁻ – 2,574 т/рік.

На основі проведених наукових досліджень було запропоновано схеми удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів (рис. 6).

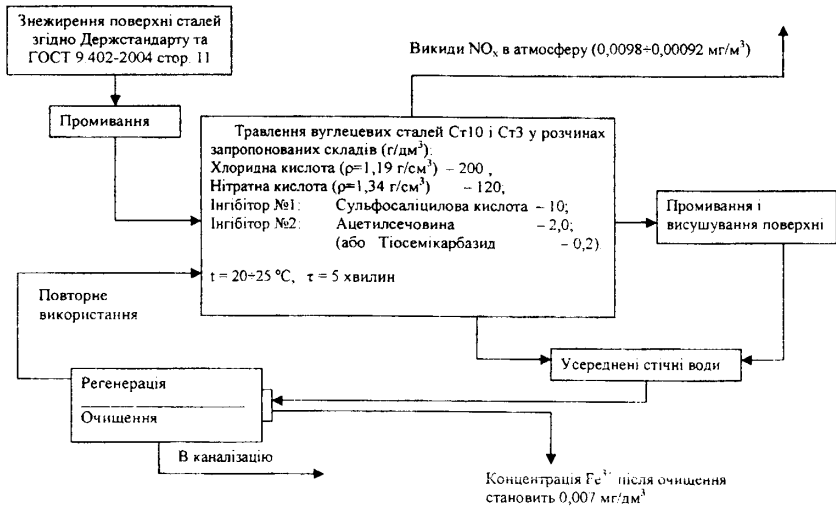


Рисунок 6 – Схема удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей

ВИСНОВКИ

За результатами наукових досліджень обґрунтовано особливості дії інгібіторів (сульфосаліцилової кислоти, похідних сечовини та тіосемікарбазиду) на екологічні характеристики технологічних процесів травлення поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів у розроблених розчинах. Встановлено, що введення запропонованих органічних реагентів до складу розчинів травлення призводить до покращення експлуатаційних характеристик досліджуваних електролітів та якості обробки поверхні металів. Запропоновано ряд заходів для попередження техногенного забруднення об'єктів довкілля продуктами травлення металевих поверхонь, що призвело до значного скорочення питомих об'ємів стічних вод і викидів нітроген оксидів у довкілля.

1. За рахунок інгібуючої та диспергуючої дії рекомендованих речовин покращуються екологічні та технологічні характеристики процесу очищення поверхні вуглецевих сталей, міді та її сплавів. Встановлено, що питомі викиди нітроген оксидів у атмосферу скорочуються в 10 разів (від 0,0082 до 0,00048 мг/м³ під час травлення вуглецевих сталей та до 0,088 мг/м³ під час полірування міді і її сплавів) і не перевищують норм ГДК робочої зони. Об'єми стічних вод скорочуються від 3-х до 4-х разів, швидкість розчинення металів зменшується на порядок, покращується якість обробки поверхні, блиск зразків міді та її сплавів збільшується на 6÷8 %, у порівнянні з базовими технологіями.

2. Для зменшення техногенного забруднення довкілля науково обґрунтовано оптимальні технологічні параметри (природа і концентрація інгібітора, температура, тривалість травлення) досліджуваних процесів. Показано, що найбільш оптимальні екологічні і технологічні характеристики мають робочі розчини, що містять у своєму складі тіосемікарбазид: до мінімуму скорочується непродуктивне розчинення металу, зразки сталі мають однорідну і світлу поверхню, збільшується блиск поверхні зразків міді і латуней.

3. Показано, що збереження екологічної ефективності і високої продуктивності робочих розчинів травлення поверхні металів, спричинено впливом використаних речовин на інтенсивність контактної взаємодії в системі „метал – продукти корозії”. Захисна дія рекомендованих речовин зумовлена донорно-акцепторним механізмом та фізичною адсорбцією їх молекул на межі розділу „поверхня металу – розчин” з утворенням мономолекулярного шару.

4. Визначено стехіометричний склад та стійкість комплексних сполук іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} з тіосемікарбазидом. Показано, що зв'язування цих іонів в комплекси спрощує процес їх вилучення з відпрацьованих розчинів травлення вуглецевих сталей та полірування міді і її сплавів, що позитивно впливає на довкілля. Під час проведення баромембранного очищення відпрацьованих розчинів ступінь вилучення іонів Феруму досягає $0,007 \text{ мг/дм}^3$, а іонів Купруму – від $0,007$ до $0,07 \text{ мг/дм}^3$. На підставі отриманих результатів очищені рідини рекомендовано використовувати повторно у технологічному процесі або скидати у міську каналізаційну систему, а утворені осади внаслідок очищення застосовувати у сільському господарстві в якості інсектицидів.

5. Проведені у ТОВ «Чернівецький машинобудівний завод» дослідно-промислові випробовування показали високу екологічну та економічну ефективність дії розчинів запропонованих складів; скорочуються питомі викиди забруднюючих речовин: нітроген оксидів з $213,7$ до $20,4 \text{ кг}$; відпрацьованих розчинів з 40800 до 9780 дм^3 . Впровадження розчинів рекомендованого складу дозволяє зменшити витрату на придбання хімічних реактивів для очищення поверхні деталей зі сталей Ст3 і Ст10 на $90\div 95 \%$, міді та її сплавів – 80% , поліпшити екологічну ситуацію робочої зони та довкілля.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Борук С.Д. Высокоэффективный раствор для очистки поверхности изделий из черных металлов от ржавчины и окислы / С.Д. Борук, А.С. Макаров, В.Р. Волянка [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – №3 – С. 27-30.

Пошук літератури, участь у постановці задачі, проведення експериментів щодо хімічної обробки поверхні сталі марки Ст10 і Ст3 від продуктів корозії в розчині неорганічних кислот з органічними добавками

(сульфосаліцилова кислота та похідні сечовини), обробка результатів, участь у трактуванні результатів досліджень і написанні статті.

2. Макаров А.С. Ингибирование растворения меди и ее сплавов в кислой среде производными тиоамидов / А.С. Макаров, В.Р. Водянка, С.Д. Борук // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №2 – С. 49-52.

Аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень щодо здатності похідних тіосемікарбазиду сповільнювати швидкість розчинення міді та її сплавів в розчині хімічного полірування, обробка та систематизація одержаних результатів.

3. Водянка В.Р. Применение тиосемікарбазид в процессах баромембранной очистки сточных вод / В.Р. Водянка, А.С. Макарова, М.Н. Балакіна [и др.] // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33. – №3 – С. 334-344.

Аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень щодо підвищення екологічної безпеки процесів стічних вод від іонів Феруму та Купруму, обробка та систематизація одержаних результатів.

4. Vodyanka V. Advances in Barometric Treatment of Wastewater / V. Vodyanka, S. Boruk, I. Winkler [et al] // Annals of the Suceava University – Anul VIII, Nr. 2 – 2009. – P. 36-41.

Аналіз літературних джерел, експериментальні дослідження щодо баромембранного очищення вод, отриманих після обробки поверхні металу виробу, від важких металів, обговорення одержаних результатів.

5. Борук С.Д. Застосування тіовмісних органічних сполук для підвищення ефективності очищення стічних вод баромембранними методами / С.Д. Борук, В.Р. Водянка, М.М. Балакіна // Промислова гідраліка і пневматика. Всеукраїнський науково-технічний журнал. – 2009 – №2 (24) – С. 14-18.

Аналіз літературних джерел, проведення досліджень щодо очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} за присутності тіосемікарбазиду, участь в інтерпретуванні результатів експериментів.

6. Водянка В.Р. Ингибирование процессов растворения меди и ее сплавов в кислой среде / В.Р. Водянка, С.Д. Борук, Я.Ю. Тевтуль Я.Ю. [и др.] // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 32. – С. 39-44.

Аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень щодо підвищення екологічної безпеки процесів хімічної обробки поверхні металів, обробка та систематизація одержаних результатів.

7. Vodyanka V.R. The Use of Thiosemicarbazide in Pressure-Driven Processes of Wastewater Treatment / V.R. Vodyanka, A.G. Makarov, M.N. Balakina [et al] // Journal of Water and Technology. – Vol. 33. – №3. – 2011. – P. 196-201.

Аналіз літературних джерел, проведення досліджень щодо очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} за присутності тіосемікарбазиду, участь в інтерпретуванні результатів експериментів.

8. Патент на корисну модель №23381. Склад для травлення вуглецевих сталей / А.С. Макаров, В.Р. Водянка, С.Д. Борук [і ін.] / Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.05.2007 р.

Постановка та проведення експерименту, проведення патентного пошуку, участь у трактуванні результатів досліджень та написанні патенту.

9. Патент на винахід №88247. Склад для травлення вуглецевих сталей / А.С. Макаров, С.Д. Борук, В.Р. Водянка [і ін.] / Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи 25.09.2009 р.

Постановка та проведення експерименту, проведення патентного пошуку, участь у трактуванні результатів досліджень та написанні патенту.

10. Патент на винахід №88248. Склад для полірування виробів із міді і її сплавів / А.С. Макаров, С.Д. Борук, В.Р. Водянка [і ін.] / Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи 25.09.2009 р.

Постановка та проведення експерименту, проведення патентного пошуку, участь у трактуванні результатів досліджень та написанні патенту.

11. Кушнір В.М. Дослідження комплексоутворення тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду з важкими металами / Кушнір В.М., Водянка В.Р. // Домбровські хімічні читання: Українська конференція – Ч., 2005. – С. 55.

12. В. Водянка. Применение производных мочевины в качестве ингибиторов растворения черных металлов при растворения черных металлов при проведении химической обработки их поверхности от ржавчины и окарины / Водянка В.Р., Кушнір О.В. // Сучасні проблеми хімії: Сьома всеукр. конф. студентів та аспірантів – К., 2006. – С. 154.

13. В. Водянка. Підвищення ефективності мембранних процесів очистки стічних вод, що скидаються у р. Прут / Віра Водянка, Сергій Борук // Україна – Румунія: результати і перспективи транскордонного співробітництва в контексті євроінтеграційних процесів: між нар. Конф. за результатами фундаментальних досліджень за 2006 рік в рамках транскордонного співробітництва – Ч., 2007. – С. 36.

14. Водянка В.Р. Похідні тіоамідів як інгібітори розчинення чорних та кольорових металів в агресивних середовищах / В.Р. Водянка, О.В. Кушнір // Домбровські хімічні читання: III Всеукр. конф. – Т., 2007. – С. 138.

15. Водянка В.Р. Застосування речовин комплексоутворювачів для зменшення швидкості розчинення чорних і кольорових металів у агресивних середовищах / В.Р. Водянка, С.Д. Борук, О.В. Кушнір // Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки: Шоста Міжнар. наук. конф. – Ч., Зелена Буковина, 2007. – С. 54 – 56.

16. В. Водянка Застосування речовин комплексоутворювачів для зменшення швидкості розчинення кольорових металів у агресивних

середовищах / В. Водянка, С. Борук, О. Кушнір [і ін.] // Львівські хімічні читання: Одиннадцята наук. конф. – Л., 2007. – С. 61.

17. Водянка В.Р. Очистка сточных вод, образовавшихся при проведение химической обработки поверхности металлов / В.Р. Водянка, М.Н. Балакина, С.Д. Борук, А.С. Макаров // Український науковий семінар «Мембранні та сорбційні процеси і технології» – К., 2009. – С. 25.

18. Водянка В.Р., Борук С.Д., Тевтуль Я.Ю., Кушнір В.М., Макаров А.С. Екологічно безпечні розчини хімічної обробки металів // Матеріали Українського екологічного конгресу «Структурна перебудова та екологізація економіки в контексті переходу України до збалансованого розвитку» – Київ, 10–11 грудня 2009 р. – С. 255.

АНОТАЦІЯ

Водянка В.Р. Створення заходів для запобігання техногенного забруднення об'єктів довкілля продуктами травлення металевих поверхонь. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Івано-Франківськ, 2012.

У дисертації досліджено вплив ряду похідних сечовини і тіосемікарбазиду на екологічні та технологічні характеристики процесу очищення поверхні сталей, міді та її сплавів. Показано, що під час застосування розчинів рекомендованого складу питомі викиди та скиди забруднюючих речовин (токсичні нітроген оксиди, небезпечні стічні води, які містять іони Феруму та Купруму) значно скорочуються.

Досліджено та проаналізовано особливості дії запропонованих інгібіторів на екологічні показники процесів травлення матеріалів металевих конструкцій. Показано, що зниження швидкості розчинення металу в розчині кислот досягається за рахунок утворення на поверхні мономолекулярної адсорбційної плівки. Визначено оптимальні параметри (концентрація інгібітору, час травлення, температура) проведення технологічної обробки поверхні металів.

Проведені дослідження дозволяють науково обгрунтовано проводити подальший пошук ефективних інгібіторів розчинення металу в агресивних середовищах з метою зменшення техногенного забруднення на об'єкти довкілля.

Показано, що здатність запропонованих інгібіторів утворювати комплексні сполуки з продуктами травлення металів дозволяє провести більш повне баромембранне очищення відпрацьованих розчинів від іонів важких металів (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

Можливість застосування рекомендованих складів в промислових масштабах була показана під час дослідно промислових досліджень, проведених на ТОВ «Чернівецький машинобудівний завод».

Ключові слова: екологічна безпека, корозія, вуглецеві сталі, мідь, латуні, тривильні розчини, інгібітори, нітроген оксиди, стічні води, комплексотворення, очищення.

АННОТАЦИЯ

Водянка В.Р. Создание мероприятий для предотвращения техногенного загрязнения объектов окружающей среды продуктами травления металлических поверхностей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Ивано-Франковск, 2012.

В диссертации исследовано влияние ряда производных мочевины и тиосемикарбазида на экологические и технологические характеристики процесса очистки сталей, меди и ее сплавов. Разработаны составы растворов химического травления поверхности стали и полирования изделий из меди и ее сплавов. Показано, что при применении растворов рекомендованного состава удельные выбросы и сбросы загрязняющих веществ (токсические оксиды азота, опасные сточные воды, которые содержат ионы железа и меди) значительно сокращаются. При этом не происходит снижения эксплуатационных характеристик растворов.

Исследованы и проанализированы особенности действия предложенных ингибиторов. Показано, что снижение скорости растворения металла в растворе кислот достигается за счет образования на поверхности мономолекулярной адсорбционной пленки. Установлено, что на улучшение экологической безопасности технологического процесса травления металлической поверхности эффективно действуют вещества, молекула которых содержит амино- и тиогруппы. Эффективность проведения процесса при этом не снижается, что обусловлено диспергирующим действием рекомендованных веществ на агрегаты частиц оксидов железа.

Исследованы две группы ингибиторов для обработки поверхности углеродистых сталей: ингибиторы 1-й группы – бензосульфокислота, сульфосалициловая и сульфаниловая кислоты; ингибиторы 2-й группы – тиосемикарбазид, ацетилмочевина, пиримидон, мочевины, N-п-этоксифенилмочевина.

Исходя из сравнительного анализа ингибиторов 1-й группы установлено, что эффективность влияния добавок бензосульфокислоты и сульфосалициловой кислоты при концентрации 10 г/дм^3 приблизительно одинаковая. Замедление растворения металла под влиянием вышеуказанных веществ более существенно по сравнению с замедлением под влиянием сульфаниловой кислоты.

Таким образом, экологические и технологические характеристики проведения процесса травления улучшаются по сравнению с процессом, в котором используется сульфаниловая кислота.

Наилучшие ингибирующие свойство установлены для ацетилмочевины ($2,0 \text{ г/дм}^3$) и тиосемикарбазида ($0,2 \text{ г/дм}^3$) в смеси с сульфосалициловой кислотой. В ходе травления этими смесями выделяется наименьшее количество оксидов азота и накапливается минимальное количество отработанных растворов по сравнению с другими исследованными ингибиторами второй группы.

Среди семикарбазидных соединений наилучшие ингибирующие и блескообразующие свойства проявляют фенилтиосемикарбазид и тиосемикарбазид концентрации $0,15 \text{ г/дм}^3$. Применение этих добавок позволяет резко уменьшить выбросы оксидов азота в атмосферу. Также уменьшаются удельные объемы отработанных растворов, за счет чего удешевляется и упрощается очистка сточных вод и улучшается экологическая обстановка.

Кроме того, введение в раствор для полирования рекомендованных ингибиторов обуславливает большую эффективность процесса и повышает эксплуатационные характеристики раствора.

Очевидное образование комплексных соединений ионами меди и железа с тиосемикарбазидом можно эффективно использовать при очистке сточных вод методами ультрафильтрации и нанофильтрации.

Образование этих комплексных соединений подтверждается обнаруженным батохромным смещением максимумов полос поглощения растворов, содержащих Fe^{3+} или Cu^{2+} и тиосемикарбазид по сравнению с положением полос поглощения чистого раствора тиосемикарбазида.

Таким образом, проведенные исследования позволяют научно обосновано проводить дальнейший поиск эффективных ингибиторов растворения металла в агрессивных средах.

Показано, что наличие указанных веществ в отработанных растворах позволяет провести более полную очистку от соединений металлов за счет образования с последними комплексных соединений. Эффективность баромембранной очистки увеличивается на $15\div 25\%$.

Проведенные промышленные испытания на ТОВ «Черновицкий машиностроительный завод» показали высокую экологическую безопасность рекомендованных растворов. При этом себестоимость проведения процесса не возрастает, качество обработки поверхности металлов не снижается.

Ключевые слова: экологическая безопасность, коррозия, углеродистые стали, медь, латуни, растворы травления, ингибиторы, оксиды азота, сточные воды, комплексообразование, очищение.

ABSTRACT

Vodyanka V.R. Development of the prevention actions to preclude environment pollution with the metal surface etching products. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in technical sciences by the speciality 21.06.01 – environmental safety. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2012.

This thesis is devoted to investigation of influence of some urea and thiosemicarbazide derivatives on environmental safety and technological effectiveness of the metals chemical treatment. It's been shown that the recommended composition ensures significant reduction of the pollutants emission.

Explanation of the recommended inhibitors activity has been proposed. It's been proven that decrease of a metal dissolution rate is caused by formation of the mono-layer surface adsorption film. Our investigation grounds general directions of further development of new effective inhibitors to protect metals from dissolution in aggressive solutions.

As shown in the thesis, our products promote formation of the metallic complex compounds and deeper extraction of the metals from the waste solutions.

The recommended compositions have been tested in some industrial processes at Chernivtsi machinery plant.

Key words: environmental safety, corrosion, carbon steel, copper, brass, etching solutions, inhibitors, nitrogen oxides, wastewaters, complexing, treatment.