

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 504.062:504.03(075.8)+620.194(197)

Старчак В.Г.¹, Цыбуля С.Д.²

¹ Черниговский национальный педагогический университет

² Черниговский государственный технологический университет

Противокоррозионная защита как эффективный фактор предотвращения экодеструктивного техногенного влияния на природную среду

Коррозионные процессы рассматриваются как экодеструктивное техногенное влияние на природную среду, а противокоррозионная защита — как действенный фактор, направленный на предотвращение эколого-экономического ущерба. Изучено энергетическое влияние радиационного загрязнения почвы и вибрации на коррозию и противокоррозионную защиту. Показано, что комплексное применение виброзащиты и синергичной защитной композиции уменьшает скорость коррозии на 94,6 % за счет блокировки активных реакционных центров на поверхности стали защитными наномасштабными металлохелатными пленками.

Ключевые слова: экодеструктивное техногенное влияние на природную среду, противокоррозионная защита.

Корозійні процеси розглядаються як екодеструктивний техногенний вплив на навколишнє середовище, а протикорозійний захист — як дієвий фактор, спрямований на попередження еколого-економічних збитків. Вивчено енергетичний вплив радіаційного забруднення ґрунту та вібрації на корозію та протикорозійний захист. Показано, що комплексне застосування віброзахисту та синергічної захисної композиції зменшує швидкість корозії на 94,6 % за рахунок блокування активних реакційних центрів на поверхні сталі захисними наномасштабними металохелатними плівками.

Ключові слова: екодеструктивний техногенний вплив на довкілля, протикорозійний захист.

К основным глобальным экологическим проблемам относятся, по данным ООН, риск техногенных аварий, утилизация отходов и др. [1]. Причиной техногенных аварий, особенно в нефтегазовом комплексе, в 70–80 % случаев являются коррозионные разрушения [2–4]. Это приводит к загрязнению атмосферного воздуха,

водоемов и почвы продуктами коррозии — тяжелыми металлами (ТМ), являющимися супертоксикантами XXI в. [5–7]. Часто при этом разрушаются природные ландшафты, идет накопление ТМ в растительном, животном мире и по трофическим цепям в организме человека. Таким образом, коррозионные процессы целесооб-

разно рассматривать как экодеструктивные факторы, вызывающие негативные процессы в экономических системах и обуславливающие эколого-экономический ущерб [8–10]. Его основные составляющие: потеря целевого транспортируемого (например, в трубопроводном транспорте), а также невыработанный продукт и компенсационные затраты по ликвидации последствий техногенных аварий [9].

По данным [8, 9], только при загрязнении атмосферного воздуха на эти составляющие приходится в среднем 10, 40 и 50 % суммарной величины эколого-экономического ущерба.

Противокоррозионная защита (ПКЗ), направленная на уменьшение интегрального экодеструктивного техногенного влияния (ингредиентного, энергетического) на техноприродные системы и на ликвидацию экодеструктивных факторов, является эффективной составляющей экологизации экономики, снижающей потребность в охране природы с предотвращением огромных затрат на ликвидацию коррозионных разрушений.

Внедрение инновационных энерго- и ресурсосберегающих технологий в ПКЗ обеспечивает эксплуатационную надежность, экологическую безопасность технических сооружений и защиту природной среды от загрязнения, а также предотвращение техногенных аварий [11–15].

В работах [16–21] рассмотрено влияние ингредиентного загрязнения (тяжелыми металлами, многие из которых являются активаторами коррозии и коррозионно-механических разрушений: коррозионного растрескивания, усталости, водородной деградации конструкционных сталей), а также энергетического загрязнения (электромагнитными полями) на коррозию и противокоррозионную защиту.

Цель данной работы — изучение энергетического влияния, в частности, радиационного загрязнения почвы, вибрации на коррозию и противокоррозионную защиту.

Методические аспекты. Вследствие аварии на Чернобыльской АЭС в зонах радиоактивного загрязнения оказались 244 населенные пункта на территории 7 районов Черниговской обл. (Козелецкий, Корюковский, Новгород-Северский, Репкинский, Семеновский, Соницкий, Черниговский) [22].

Исследовали влияние плотности радиоактивного загрязнения (РЗ) почвы Черниговщины (Репкинский р-н) в течение 90 сут, а также уровня локальной вибрации (0,9–1,1 $L_{v, доп}$) в течение 10 сут на коррозию трубопроводной стали 20 в почве г. Чернигова (Яловщина, где практически отсутствует радиоактивное загряз-

нение). Определяли массовые потери металла (гравиметрия) K_m (г/(м²·ч)), скорость коррозии K_{II} (мм/год), группу и балл стойкости стали по десятибалльной шкале с защитой и без нее (ГОСТ 13819).

Для защиты от техногенного влияния РЗ почвы использовалась разработанная нами синергичная защитная композиция (СЗК, 5 г/м²) на вторичном сырье с утилизацией регионального отхода ЧП «Химволокно» (в количестве 600 т/год) — кубового отхода первой дистилляции ϵ -капролактама (К). В качестве синергичной добавки (СД) использовались производные имидазола как полидентатные хелатообразователи с несколькими реакционными центрами [18–21] в соотношении К : СД = 1 : 0,01. Для защиты от техногенного влияния вибрации использовали виброизоляцию опоры.

Результаты экспериментов представлены в табл.1–6 и на рис.1–3.

В табл.1 показана средняя (из трех проб) плотность РЗ почвы в зоне максимального загрязнения по площади (97 % по Cs-137 с плотностью до 1 Ку/км², 92 % по Sr-90 — до 0,15 Ку/км²).

Таблица 1. Плотность РЗ почвы

Образец почвы	Cs-137		Sr-90	
	Ку/км ²	кБк/км ²	Ку/км ²	кБк/км ²
I	0,9	333	0,14	51,8
II	0,5	185	0,09	33,3
III	0,3	111	0,06	22,2

Согласно ОСП (№ 54, 2005 г.) об обеспечении радиационной безопасности Украины с учетом минимально значимой дозы, радионуклиды относятся к группе А по Sr-90 и группе Б по Cs-137 по радиационной опасности. Суммарная удельная активность А представлена в табл.2.

Таблица 2. А (кБк/кг) для образцов почвы I–III

Защита	I	II	III
–	170000	104000	66600
+	10600	8900	6000

Таблица 3. Характеристики уровней вибрации

Уровни вибрации	L_v , дБ	f, Гц
1	98	16,0
2	109	31,5
3	120	63,0

Таблица 4. Влияние удельной радиоактивности почвы (кБк/кг) на показатели коррозионной стойкости стали 20

Показатель	Образец почвы		
	I	II	III
K_{II} , мм/год	1,050/0,050	0,770/0,045	0,620/0,040
Группа стойкости стали*	5/3	4/3	4/3
Балл	8/5	7/4	7/4
Z, %	-/95,2	-/94,1	-/93,5

* 3 – стойкие; 4 – понижено стойкие; 5 – мало стойкие. В числителе – сталь 20 без защиты, в знаменателе – сталь 20 с защитой.

Таблица 5. Степень снижения удельной активности с применением СЗК

Образец почвы		
I	II	III
93,8 %	92,1 %	91,0 %

Таблица 6. Влияние вибрации на коррозию стали 20

Уровень вибрации	L_v , дБ	K_{II} , мм/год	Балл
1	98	0,240	6
2	109	0,380	6
3	120	0,560	7

Для β - и γ -радионуклидов это группа 3 (от более 10^3 до менее 10^7 кБк/кг) со средней активностью.

Скорость коррозии с защитой и без нее (K_{II} , мм/год) показана в табл.4, 5.

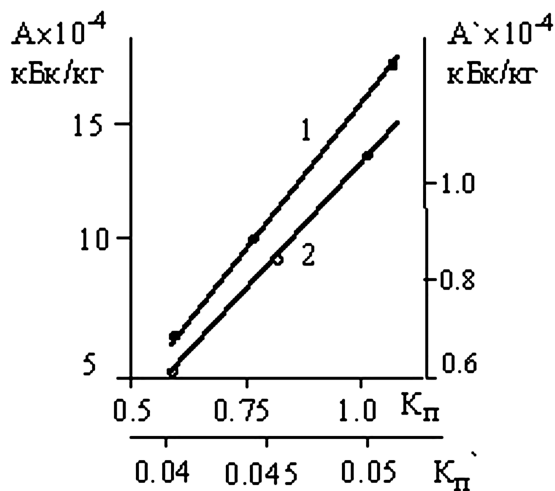


Рис.1. Корреляционная зависимость $K_{II} = f(A)$ при $r = 0,96$: 1 – без защиты; 2 – с защитой (штрих).

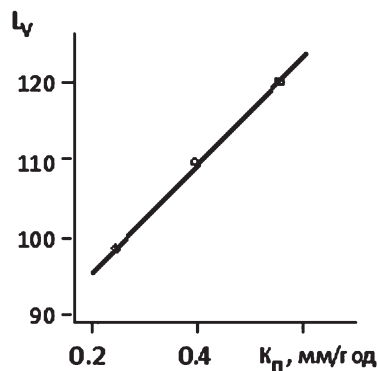


Рис.2. Корреляционная зависимость $K_{II} = f(L_v)$ при $r = 0,94$.

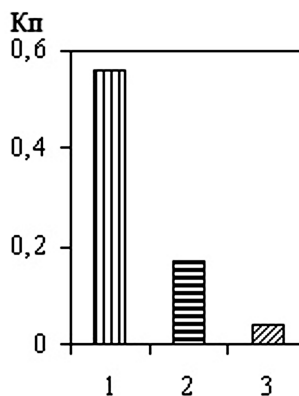


Рис.3. Снижение K_{II} (мм/год) с виброзащитой (ВЗ): 1 – K_{II} ($L_v = 120$ дБ); 2 – K_{II} с ВЗ; 3 – K_{II} с ВЗ + СЗК.

Из табл.1, 2, 4, 5 и рис.1 следует, что даже низкая плотность РЗ почвы, которая в 16,7–50 раз меньше нормативной по Cs (≤ 15 Ку/км²) и в 21–50 раз меньше по Sr (≤ 3 Ку/км²), обуславливает повышение ее коррозионной активности в 3,9–6,6 раз: коррозионная стойкость стали 20 в этих условиях соответствует 5 и 4 группам стойкости (8 и 7 баллы) – малостойкие материалы. Это связано с действием таких эффектов радиоактивного загрязнения: 1) радиологического – образование активных радикалов (ускоряет катодную реакцию коррозии); 2) деструктивного – деструкция оксидных и других пленок на поверхности стали (ускоряет анодную реакцию коррозии); 3) фотодеструктивного – изменение полупроводниковых свойств поверхностных защитных пленок (ускоряет катодную реакцию коррозии; его влияние минимально).

Использование СЗК, 5 г/м² (К : СД = 1 : 0,01) снижает уровень РЗ почвы на 91–93,8 %, что приводит к уменьшению ее коррозионной активности: K_{II} понижается на 93,5–95,2 %. Это происходит за счет связывания активных радикалов с металлохелатными комплексами и образования устойчивых защитных металлохелатных наномасштабных пленок на поверхности стали ($K_{st} = 10^{15}$ – 10^{20}) (см. табл. 1, 2, 4, 5, рис.1).

Вибраційні навантаження ($0,9-1,1 L_{v,доп}$) також прискорюють корозію в 1,5–3,5 рази (табл.3, 6, рис.2, 3), що пов'язано з ініціюванням активних реакційних центрів на поверхні сталі.

Виброзахист (ВЗ) знижує $K_{П}$ на 71 %. Застосування комплексної захисту (ВЗ + СЗК) зменшує $K_{П}$ на 94,6 % за рахунок блокування активних реакційних центрів на поверхні сталі захисними наномасштабними металлохелатними плівками.

Висновки

Техногенне енергетичне забруднення ґрунту (радіоактивне, вібраційне) посилює дію екологічного фактора – корозію сталі в 20 – в 1,5–6,6 рази.

Противокорозійна захисту знижує корозійні втрати металоресурсів на 71–95,2 %, зменшує ризик техногенних аварій, еколого-економічний збиток за рахунок уникнення втрат цільового і недоствореного продукту і компенсаційних витрат на ліквідацію наслідків корозійних руйнувань технічних споруджень.

Застосування СЗК на вторинній сировині з утилізацією відходів виробництва забезпечує економію матеріальних і енергетичних ресурсів.

Список літератури

- Охорона навколишнього природного середовища в Україні / Мінприроди України. – Київ : Вид-во Раєвського, 1997. – 95 с.
- Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя / Відповід. редактор акад. НАНУ І.К.Походня. – Київ : Наук. думка, 1998. – 658 с.
- Механіка руйнування і міцність конструкцій / Під ред. акад. НАНУ В.В.Панасюка. – Львів : Каменярь, 1999. – Т. 1–3.
- Бабей Ю.И., Сопрунок Н.Г. Защита стали от коррозийно-механического разрушения. – Киев : Техника, 1981. – 126 с.
- Сидоренко С.Н., Черных Н.А. Коррозия металлов и вопросы экологической безопасности магистральных трубопроводов. – М. : Рос. ун-т дружбы народов, 2002. – 83 с.
- Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты ХХІ в. – М. : Рос. ун-т дружбы народов, 2002. – 140 с.
- Старчак В.Г., Бондар О.І. Екологічна безпека конструкційних матеріалів. – Київ : Держ. еколог. ін-т, 2008. – 40 с.
- Мельник Л.Г. Экономика развития. – Сумы : Университет. книга, 2002. – 346 с.
- Мельник Л.Г. Екологічна економіка. – Сумы : Университет. книга, 2002. – 340 с.
- Буркинський Б.В., Степанов В.М., Харичков С.К. Природопользование : Основы экономико-экологической теории. – Одесса : Ин-т проблем рынка та економ.-еколог. досліджень НАНУ, 1999. – 350 с.
- Разработка научных основ сбережения металлоресурсов на ПО «Орбурггаздобыча»: (Отчет о НИР) / Черниг. фил. Киев. политехн. ин-та. – № ГР 01850042161. – Чернигов, 1984. – 157 с.
- Старчак В.Г. Повышение стойкости стали в электрохимических процессах : Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Киев, 1989. – 37 с.
- 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. 34, № 6. – С. 69–74.
- Старчак В.Г., Фуртунова Н.О., Замай Ж.В. Енергоефективні технологічні процеси в протикорозійній техніці // Екологія. Охорона природи. Екотехнологія. – Чернігів : Черніг. держ. пед. ін-т, 1996. – С. 111–116.
- Старчак В.Г., Замай Ж.В., Челябієва В.Н. Енергосберегаючі технології в виробництві протикорозійних матеріалів // Ресурсо- і енергосберегаючі технології в промисловості. – Київ : Укр. дом економ. і науч.-техн. знань, Гос. комітет науч.-техн. і пром. політики Укр., Одес. гос. политехн. ун-т, 1996. – С. 125–126.
- Старчак В.Г., Костенко І.А., Цибуля С.Д. та ін. Вплив неорганічних забруднювачів на протикорозійний захист сталі // Вісн. Черніг. держ. технол. ун-ту. – 2000. – № 10. – С. 128–133.
- Старчак В.Г., Костенко І.А., Цибуля С.Д. і др. Влияние энергетического загрязнения на эффективность протикоррозионных материалов // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 3. – С. 19–24.
- Фізико-хімічні основи техногенної безпеки експлуатації металоконструкцій в екологічно-небезпечних середовищах : (Звіт про НДР) / Черніг. держ. технол. ун-т. – № ДР 0102U000702. – Чернігів, 2006. – 151 с.
- Старчак В.Г., Пушкарева І.Д., Цибуля С.Д. і др. Технологические методы экотехнологии защиты окружающей природной среды // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 1. – С. 49–51.
- Старчак В., Пушкарьова І., Мачульський Г. та ін. Ефективність технічних засобів захисту доквілля для запобігання техногенних аварій // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – Т. 2, № 6. Спецвип. – С. 933–937.
- Техногенна безпека як основа сталого розвитку України : (Звіт про НДР) / Черніг. нац. пед. ун-т. – № ДР 0109U001296. – Чернігів, 2010. – 42 с.
- Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Чернігівській обл. за 2010 рік / Мінприроди України, Держ. упр. навколиш. природ. середовища в Черніг. обл. – Чернігів, 2011. – 248 с.

Starchak V.G.¹, Tcibula S.D.²

¹ Chernigov National Educational University

² Chernigov State Technology University

The Corrosion Protection as Effective Factor of Environmental Destructive and Industrial Influence on Natural Environment Preventing

The corrosion processes are considered as environmental destructive and industrial influence on natural environment as well as anticorrosive protection is effective factor of environmental and economical damage prevention. Power influence of soil radiating pollution and vibration on corrosion and anticorrosive protection is investigated. It is displayed that complex application of vibroprotection and synergistic protective composition reduces velocity of corrosion on 94,6 % by active reactionary centers blocking on steel surfaces by nanoscaled protective metalchelated films.

Key words: environmental destructive and industrial influence on natural environment, corrosion protection.

Received June 12, 2012

УДК 669.181.42

Котов В.Г., Святенко А.М., Филоненко Д.С., Небесный А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев

Прогнозирование удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения железа в шахтной печи

Предложен метод оценки удельного расхода восстановительного газа в процессе прямого получения губчатого железа в шахтной печи, а также состава отходящего из печи колошникового газа. В реальных условиях работы опытной шахтной печи удельный расход восстановительного газа на 30 % превысил его предельно-минимальный расход, требующийся для восстановления железа на стадии $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Показано, что отношение между компонентами в печных газах определяется равновесием реакции водяного газа, при этом состав отходящего из печи колошникового газа соответствует константе равновесия реакции водяного газа, взятой при температуре около 680 °С.

Ключевые слова: шахтная печь, восстановление железа, восстановительный газ, колошниковый газ.

Запропоновано метод оцінки питомих витрат відновлювального газу в процесі прямого отримання губчатого заліза в шахтній печі, а також складу відхідного з печі колошникового газу. У реальних умовах роботи шахтної печі питомі витрати відновлювального газу на 30 % перевищили його гранично-мінімальні витрати, які потрібні для відновлення заліза на стадії $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Показано, що співвідношення між компонентами в пічних газах визначається рівновагою реакції водяного газу, при цьому склад відхідного з печі колошникового газу відповідає константі рівноваги реакції водяного газу, узятій при температурі близько 680 °С.

Ключові слова: шахтна піч, відновлення заліза, відновлювальний газ, колошниковий газ.

При анализе процесса прямого получения ных печей возникает необходимость в оценке железа, в частности, при проектировании шахт- удельного расхода восстановительного газа