

© Борук С.Д., Водянка В.Р., Тевтуль Я.Ю., Вінклер І.А., 2014

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

НАПРЯМИ ЗМЕНШЕННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ПІД ЧАС ТРАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Проведені дослідження дозволяють науково обґрунтовано 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+}).

Ключові слова: екологічна безпека, корозія, вуглецеві сталі, мідь, латуні, травильні розчини, інгібітори, стічні води.

Вступ

Гальванічна індустрія є постійним і ефективним джерелом забруднення всієї сфери проживання людини – атмосфери, ґрунтів, природних вод. Вирішення екологічних питань в гальванічному виробництві направлено на охорону навколишнього середовища від дії різних агресивних речовин у вигляді газоподібних, рідких і твердих відходів, що утворюються під час роботи травильних і гальванічних ванн. Під час реалізації гальванічних процесів (у тому числі і травильних) забруднення шкідливими речовинами і шляхи їх попадання в навколишнє середовище різноманітні. Всі компоненти, що викидаються чи скидаються стають складовими, і причому агресивними частинами атмосфери та гідросфери [1, 2, 3, 4].

Антропогенне навантаження на природне середовище, що продукується гальванічними та травильними цехами на території України, підраховується сотнями тисяч тонн шкідливих речовин. Забруднюючи навколишнє природне середовище, травильні цехи наносять відчутні втрати іншим галузям народного господарства [1].

Сучасне гальванічне виробництво використовує значні кількості кольорових металів, солей, лугів, кислот і особливо багато чистої води. Реалізація традиційної технології травлення 1 м^2 поверхні металу супроводжується виносом робочих розчинів в промивні води, в залежності від ступеня складності деталей, в кількостях від 0,2 до 0,5 л. Це означає, що під час технологічної обробки 1 м^2 металічних покриттів в промивні води попадає біля $10\div 30$ г міді, заліза, нікелю тощо. Тоді як гранично-допустима концентрація цих металів в промивних водах складає від 0,006 до $0,015\text{ г/дм}^3$.

Сучасне традиційне гальванічне виробництво у всьому світі займає по екологічній небезпеці друге місце після експлуатації автомобілів [5].

В Україні, не дивлячись на деяке скорочення масштабів промислового виробництва, в зв'язку з утворенням великої кількості малих, кооперативних та приватних підприємств і товариств з обмеженою відповідальністю, що займаються металообробкою і використовують при цьому гальванічну технологію, ризик збільшення забруднення довкілля важкими металами та іншими шкідливими речовинами не зменшився.

На всіх підприємствах, де здійснюється технологічна обробка поверхні деталей зі сталей, міді та їх сплавів утворюються відпрацьовані розчини і промивні води, які містять сполуки Феруму та Купруму. Наприклад, сполуки Феруму у питній воді змінюють її органолептичні показники й, часто, роблять непридатною для споживання. Гранично-допустима концентрація іонів Fe^{3+} у водах водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористування дорівнює $0,5\text{ мг/л}$.

Вирішення екологічних проблем сучасних травильних цехів на нашу думку полягає у:

1) розробці високоефективних, екологічно безпечних та економічно вигідних розчинів травлення поверхні металів;

2) вдосконаленні методів очищення відпрацьованих розчинів; при цьому в міру можливості потрібно зменшувати ступінь скидання іонів важких металів в гідросферу та викидання газозабруднюючих речовин в атмосферу.

Щоб досягнути цієї мети для дослідження було обрано в якості інгібіторів органічні

сполуки, які містять в складі своєї молекули Нітроген- і Сульфур атоми. Відомо, що речовини, які містять у своєму складі такі атоми, повинні володіти хорошими адсорбуючими властивостями. Обрані речовини нетоксичні, дешеві та доступні.

У попередніх роботах [6-8] нами вивчено шляхи зменшення антропогенного навантаження на довкілля під час травлення поверхонь матеріалів металевих конструкцій.

А саме, приділено увагу використанню органічних інгібіторів, як одному з ефективних, універсальних і економічно доцільних способів зменшення розчинення поверхні металу в кислих середовищах. 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.

Було 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-n-етоксіфенілсечовина.

Та здобуто позитивні результати на основі яких нами рекомендовано розчини для травлення поверхні вуглецевих сталей марки СТ 10 і СТ 3 таких складів:

Розчин №1 складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) – 200;
 Нітратна кислота ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$) – 120;
 Сульфосаліцилова кислота – 10;
 Ацетилсечовина – 2,0;
 Вода дистильована – до 1 дм³.

Розчин №2 складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) – 200;
 Нітратна кислота ($\rho=1,34 \text{ г/см}^3$) – 120;
 Сульфосаліцилова кислота – 10;
 Тіосемікарбазид – 0,2;
 Вода дистильована – до 1 дм³.

Поряд з цим, нами було вивчено здатність ряду похідних тіоамідів сповільнювати швидкість розчинення міді та її сплавів у базовому розчині травлення та полірування. Проведення науково-експериментальних досліджень та обґрунтування отриманих результатів дозволило зробити висновок, що найкращими інгібіторними і блискоутворюючими добавками є фенілтіосемікарбазид і тіосемікарбазид за концентрації 0,15 г/дм³.

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

Розчин №3 складу (г/дм³):

Фосфатна кислота ($\rho=1,834 \text{ г/см}^3$) – 275;
 Оцтова кислота ($\rho=1,049 \text{ г/см}^3$) – 125;
 Нітратна кислота ($\rho=1,340 \text{ г/см}^3$) – 100;
 Тіосемікарбазид – 0,15;
 Вода дистильована – до 1 дм³.

Проведені дослідження дозволили запропонувати склад розчинів впровадження яких для проведення технологічної обробки поверхні металів, дозволяє значно зменшити об'єми відпрацьованих розчинів. Разом з тим, концентрація забруднювачів (механічних домішок, сполук металів, аніонів кислот та інших) залишається незмінною.

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.

Тому, нормування якості навколишнього середовища повинне здійснюватися з метою встановлення граничних норм впливу антропогенної діяльності, що гарантуватиме екологічну безпеку населення, збереження генофонду, забезпечуватиме раціональне використання і відновлення природних ресурсів в умовах інтенсивної господарської діяльності.

На підставі цього в нашій роботі було розроблено низку напрямків щодо скорочення викиду та скиду забруднюючих речовин у навколишнє природне середовище під час травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів.

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 санітарно-захисної зони травильних цехів під час використання класичних і рекомендованих нами технологій. Для цього використана сертифікована комп'ютерна програма Еол-Плюс.

З використанням цієї програми було виконано розрахунок концентрацій розсіювання нітроген оксидів в атмосферному повітрі, що утворюються внаслідок розсіювання під час травлення поверхні міді і її сплавів, вуглецевих сталей Ст10 і Ст3.

Із розсіювальних карт встановлено, що:

1) традиційна технологія травлення (склад розчинів №1 та №2) 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 (склад розчину №3) 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.

Процеси очищення відпрацьованих розчинів та стічних вод, які утворюються після їх змішування з іншими стоками не дозволяють повністю вилучити забруднювачі. Як правило очищення проводять до відповідності концентрації за основними забруднювачами в стоках до вимог санітарних норм [9] та скидають у водойми. Найбільша проблема – очищення води від іонів важких металів, що зумовлює необхідність підвищення ефективності процесу.

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 (рис. 1, рис. 2).

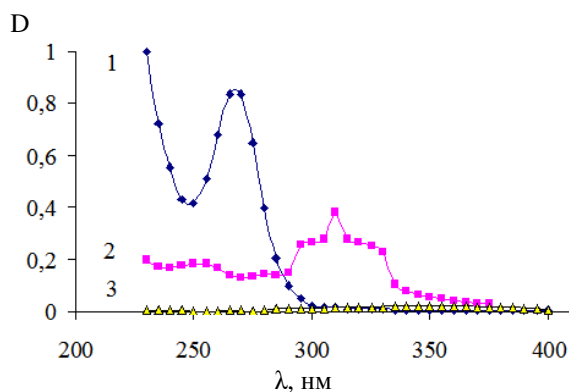


Рис. 1. Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів комплексу (FeCl_3 і тіосемікарбазид), тіосемікарбазиду, солі FeCl_3
1 – комплекс (FeCl_3 і тіосемікарбазид);
2 – тіосемікарбазид; 3 – сіль FeCl_3

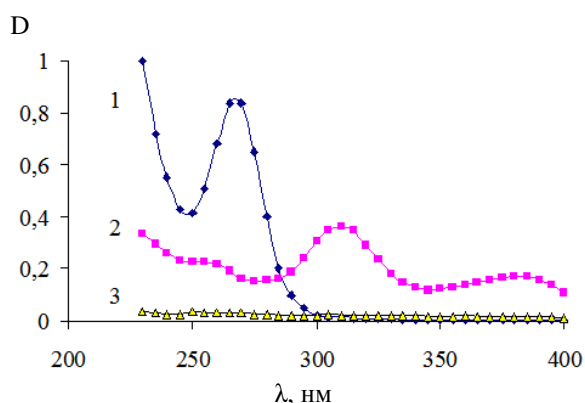


Рис. 2. Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів комплексу (CuSO_4 і тіосемікарбазиду), тіосемікарбазиду, солі CuSO_4 .
1 – комплекс (CuSO_4 і тіосемікарбазиду);
2 – тіосемікарбазид; 3 – сіль CuSO_4

З'ясовано, що комплексні сполуки Феруму та Купруму з тіосемікарбазидом утворюються за таких стехіометричних співвідношень – 1:3 та 1:2 відповідно.

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

Для визначення складу комплексів між іонами Fe^{3+} чи Cu^{2+} та тіосемікарбазидом, що утворюються, та їх константи нестійкості застосовували фізико-хімічний аналіз ізомольярних серій. Готували системи, в яких сума концентрацій реагуючих компонентів у серії сумішей зберігається сталою, а співвідношення між ними змінюється. Про склад комплексів, що утворюються, робили висновки за зміною забарвлення серії розчинів зі сталою сумарною концентрації реагуючих речовин та різними їх молярними співвідношеннями.

Константу нестійкості (K_n) визначали за формулою:

$$K_n = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha},$$

де C – концентрація утвореного комплексу, моль/кг, α – ступінь дисоціації.

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис.}}}{n_{\text{заг.}}},$$

де $n_{\text{дис.}}$ – число формульних одиниць електроліту, які розпалися на іони; $n_{\text{заг.}}$ – загальне число формульних одиниць електроліту.

Отримані результати свідчать про стійкість утворених комплексних сполук.

Встановлено, що зв'язування цих іонів в комплекси спрощує процес їх видалення баромембранними методами з відпрацьованих розчинів травлення вуглецевих сталей та полірування міді і її сплавів, що позитивно впливає на довкілля.

На підставі таких суджень, нами проведено ряд науково-експериментальних досліджень щодо очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі марки Ст10 і міді та її сплавів реагентно-посиленою ультрафільтрацією та нанофільтрацією у присутності тіосемікарбазиду – методом, що за останні роки привертає все більшу увагу.

Вміст комплексоутворювача – 10 мг/дм³. За цієї концентрації досягається найкращий ефект очищення. За менших концентрацій ступінь видалення металів знижується. Подальше збільшення концентрації позитивних результатів не дає.

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

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.

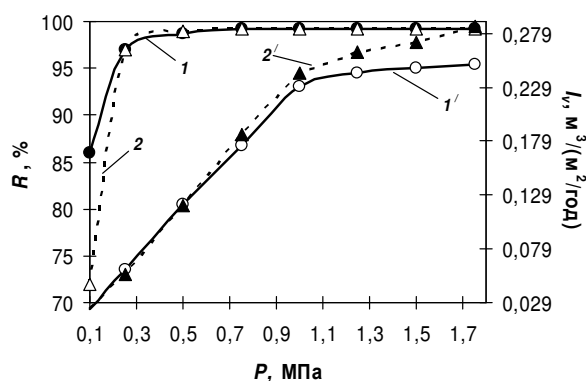


Рис. 3. Залежність коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності від величини робочого тиску:

- 1 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+} ;
- 1' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+} ;
- 2 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Cu^{2+} ;
- 2' – питома продуктивність тіосемікарбазидного 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 $0,0608 \pm 0,0610 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Проте у випадку ферумвмісного імітату цей показник у залежності від ступеня відбору пермеату Q_n/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 тіосемікарбазидних комплексів феруму ($\text{pH} = 5,5 \div 6,5$) і купруму ($\text{pH} = 6,5 \div 7,5$).

З нашої точки зору екологічно доцільним, враховуючи pH 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. 1).

Згідно таблиці 1., зроблено висновок, що баромембранні технології забезпечують зниження концентрації забруднювачів у відпрацьованих рідинах відносно існуючої технології на виробництві ТДНТП «Промінь» на: $\text{Fe}^{3+} - 0,093 \text{ г/дм}^3$; $\text{NO}_3^- - 15 \text{ г/дм}^3$; $\text{PO}_4^{3-} - 0,23 \text{ г/дм}^3$; $\text{Cl}^- - 40 \text{ г/дм}^3$. 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: $\text{Fe}^{3+} - 0,00045 \text{ т/рік}$, $\text{NO}_3^- - 0,966 \text{ т/рік}$, $\text{PO}_4^{3-} - 0,015 \text{ т/рік}$, $\text{Cl}^- - 2,574 \text{ т/рік}$.

На основі проведених наукових досліджень було запропоновано схеми удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів (рис. 4).

Висновки

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.

Встановлено, що питоми викиди нітроген оксидів у атмосферу скорочуються в 10 разів (від 0,0082 до 0,00048 мг/м^3 під час травлення вуглецевих сталей та до 0,088 мг/м^3 під час полірування міді і її сплавів) і не перевищують норм ГДК робочої зони.

Визначено стехіометричний склад та стійкість комплексних сполук іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} з тіосемікарбазидом.

Таблиця 1

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

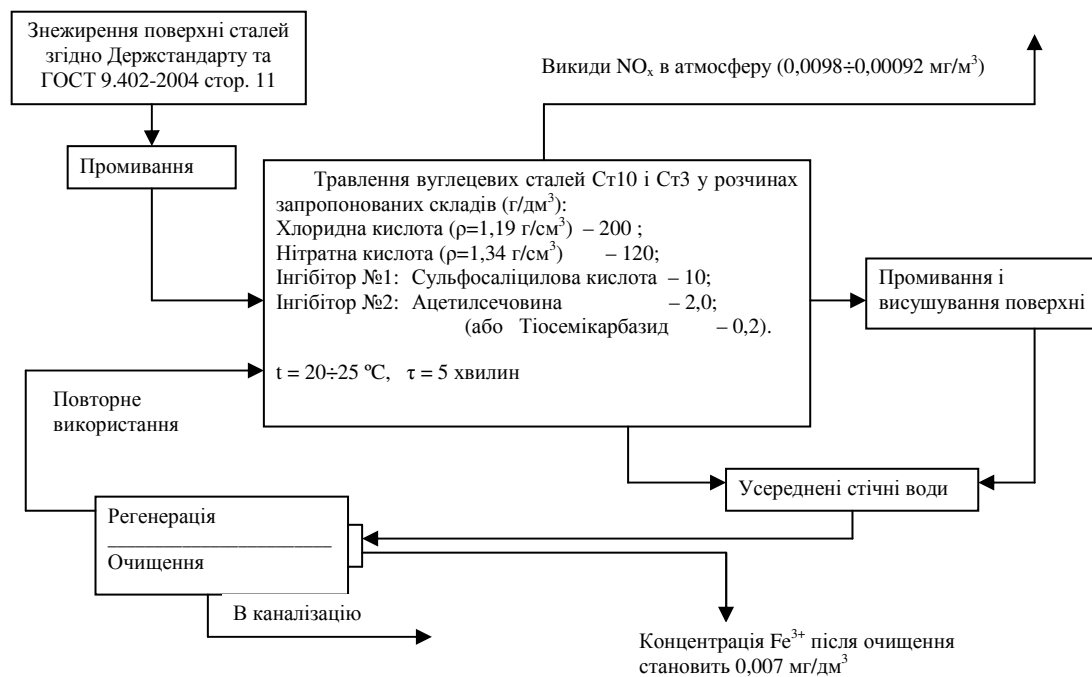


Рис. 4. Схема удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей

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. Об'єми стічних вод скорочуються від 3-х до 4-х разів.

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.

Список літератури

1. Стратегія використання ресурсів питних підземних вод для водопостачання: С. 83 у 2 т. / за ред. Е.А. Ставицького, Г.І. Рудька, Є.О. Яковлева. – Чернівці: Букрек, 2011. – Т.2. – 500 с.
2. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников // Л.: Химия, 1986. – 144 с.
3. Антропов Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко – К.: Техніка, 1981. – С. 17–48.
4. Ильин В.И. Применение баромембранной технологии для очистки и подготовки природных и сточных вод / В. И. Ильин // Сантехника. – 2003. – №2. – С. 10–12.
5. Новиков Ю. В. Экология, окружающая среда и человек / Новиков Ю. В. – М.: Химия, 1998. – 398 с.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест” утверждены приказами Министерства здравоохранения Украины от 09.07.1997 года № 201 и № 8 от 10.01.1997 года.

Summary

Boruk S. D., Vodyanka V. R., Tevtul Ya. Yu., Winkler I. A.

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University

MITIGATION OF ANTHROPOGENIC PRESSURE ON THE ENVIRONMENT CAUSED BY ETCHING OF METALS

Results of this investigation can be used to perform further search of effective corrosion inhibitors to be used in aggressive media in order to reduce anthropogenic pollution of the environment. It is shown that the inhibitors can form complex compounds with the metals etching products that enables better baromembrane cleaning of the waste solutions containing some heavy metals ions (Fe^{3+} , Cu^{2+}).

Key words: environmental safety, corrosion, carbonic steel, copper, brass, etching solutions, inhibitors, wastewater.