

УДК 504.062 + 620.194:620.197

С. Д. Цыбуля, д. т. н., доц., директор учебн.-науч. инстит.
Черниговский национальный технологический университет
ул. Шевченко, 95, г. Чернигов, Украина, 14027

В. Г. Старчак, д. т. н., проф., проф. каф.
Черниговский национальный педагогический университет им. Т. Г. Шевченко
ул. Гетьмана Полуботка, 53, г. Чернигов, Украина, 14013

К. Н. Иваненко, к. т. н., доц. каф.

Н. П. Буяльская, к. т. н., доц., доц. каф.
Черниговский национальный технологический университет
ул. Шевченко, 95, г. Чернигов, Украина, 14027

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СРЕДЫ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ

Приведены результаты совместного влияния техногенного ингредиентного (тяжелые металлы – ТМ) и энергетического загрязнения (электромагнитные поля – ЭМП) природных (поверхностные воды, грунт) и технологических сред (сточные воды и др.) на эксплуатационную надежность и экологическую безопасность металлоконструкций экологически опасных производств. Показано, что негативное воздействие ТМ, ЭМП можно значительно уменьшить усовершенствованием технологических процессов и эффективными полифункциональными синергичными защитными композициями.

Ключевые слова: техногенное загрязнение среды, тяжелые металлы, электромагнитные поля, усовершенствование технологических процессов, защитные композиции.

Постановка проблемы. Накопление тяжелых металлов (ТМ) в техноприродных системах (вследствие производственных выбросов, сбросов, захоронения отходов) приводит не только к ухудшению качества атмосферного воздуха, поверхностных, морских вод, деградации грунта, к негативному действию на биоту, но и к повышению риска техногенных аварий на подземных, наземных и подводных технических сооружениях. Этому способствует и усиливающееся энергетическое загрязнение среды, в частности электромагнитными полями. Это связано с их активирующим влиянием на разрушение металлоконструкций, особенно в условиях циклического нагружения. Технологические (прямые, косвенные), организационно-технические методы защиты окружающей среды позволяют предотвратить громадный экологический ущерб, повысить уровень техногенно-экологической безопасности как фактор экологизации экономики [1–3].

Анализ последних исследований и публикаций. Несмотря на чрезвычайную важность указанной проблемы, литературные сведения о влиянии ТМ, ЭМП на коррозионно-механические разрушения (ответственные за техногенные аварии) весьма ограничены [4, 6–10]. Поэтому с 1990 г. научно-техническая проблема «Техногенное загрязнение среды – экологическая безопасность эксплуатации металлоконструкций» стала базовой для Черниговской школы коррозионистов-экологов (научный руководитель – д. т. н., проф. В. Г. Старчак) [11–15].

В фундаментальной работе [16] приведены сравнительные данные массовых потерь металла в сульфатных и хлоридных средах с различными катионами (NH_4^+ , Na^+ – в SO_4^{2-} -среде и Ba^{2+} , Li^+ , K^+ – в Cl^- – растворе): Δm , г/м²; $\text{NH}_4^+ \gg \text{Na}^+$; $\text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$. Влияние катионно-анионного состава среды рассматривается и в работах [17–23].

Автор [24] показал совместное влияние катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+}) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) на агрессивность среды для конструкционных (Ст 20, 45) и электротехнических сталей (Э45, Э310) и установил функциональную зависимость коррозионной стойкости стали от параметров ЭМП (E , В/м; H , А/м; f , Гц). В [25] показано влияние ЭМП, режима сварки на стойкость стали 09Г2ФБ в разных рабочих средах. Поскольку одним из важнейших технологических процессов для всех отраслей промышленности являются сварочные процессы, представляет значительный научно-технический интерес изучить влияние техногенного загрязнения, в т.ч. ЭМП, на коррозионную стойкость сварных соединений низколегированных сталей и их работоспособность (выносливость) в условиях малоциклового нагружения.

Постановка задачи и ее решение. Цель и основная задача данной работы – повышение уровня эксплуатационной надежности, экологической безопасности металлоконструкций, сварных соединений в поверхностных водах, технологических средах, грунте, в условиях их техногенного загрязнения – усовершенствованием технологических процессов.

Исследования проведены на сварных соединениях низколегированных сталей 09Г2ФБ, 16ГФР, 15Г2АФЮ, 17Г1С и др., в поверхностных водах (реки г. Чернигова: Десна, Белоус), сточных водах, грунте, с загрязнением 6...8 ингредиентами (с учетом содержания катионов, анионов ТМ и др.), при воздействии ЭМП ($E = 100$ В/м, $H = 15$ А/м; $f = 100$ кГц). Уровни экодеструктивного техногенного влияния ингредиентного загрязнения (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni и др.) на металлоконструкции характеризовали [13–15, 26–28] суммарным показателем – Z_c (грунт), ИЗВ (индекс загрязнения воды), а экологическую эффективность способов повышения уровня

техногенно-экологической безопасности – коэффициентом γ_T , как характеристикой уменьшения уровня техногенного загрязнения очисткой среды, а также повышения уровня экобезопасности металлоконструкций и их эксплуатационной надежности – увеличением стойкости сварных соединений, за K_{II} , мм/год (ГОСТ 13819), и выносливости, по показателям малоциклового усталости стали – МЦУ, в циклах до разрушения N (машина ИП-2) [4].

Усовершенствование сварочных процессов – заменой ручной дуговой сварки (РДС) на автоматическую (АДС) – обеспечило минимизацию загрязнения грунта сварочным аэрозолями более чем в 20 раз, оксидами ТМ (Mn, Cr, Ni, Cu, Fe) – более чем в 40 раз. Суммарный показатель загрязнения грунта Z_C снижается более чем в 14 раз.

Режим сварки стали 16ГФР с объемным термоупрочнением (а) – ОТУ обеспечивает коэффициент технологической эффективности (по K_{II}) $\gamma_T = 5,1$ (для стали 16ГФР). При режиме сварки с охлаждением стали 09Г2ФБ $\gamma_T = 3,0$, но он неэффективен ($\gamma_T < 1$) для стали 15Г2АФЮ (см. рис. 1). Влияние режима сварки на МЦУ сварных соединений в различных средах показано на рисунке 2, таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты γ_T (а/б) – без ОТУ, охлаждения

Сталь	Среды					
	I	II	III	IV	V	VI
09Г2ФБ	1,47	1,23	1,61	1,62	1,52	1,68
16ГФР	1,73	2,27	1,89	2,00	2,19	2,17
15Г2АФЮ	1,18	0,76	0,93	0,95	0,94	0,91

^{xv} I – воздух, II – H₂SO₄+H₂S, III – 3 % NaCl, IV – сточные воды (ИЗВ = 7,51, «очень грязная вода»), V – NACE, VI – 3 % NaCl + $i_K = 0,1$ А/см².

Оптимальный режим сварки (с ОТУ) подтверждается данными таблицы 1, рисунков 1, 2. Вместе с тем для 15Г2АФЮ режим с охлаждением и здесь неэффективен ($\gamma_T < 1$) – таблица 1. Режим сварки с ОТУ стали 16ГФР сохраняет свою оптимальность и при статическом нагружении, по показателям торможения коррозионного растрескивания (γ_T) в активных наводороживающих средах (II, V, VI): $\gamma_T = 1,9...2,1$.

Технологическая эффективность обеспечивается и на наиболее опасных зонах сварных швов (СШ, ЗТВ – зона термического влияния), а также на основном металле – ОМ (см. табл. 2, рис. 3).

В HCl + H₂S, рН0 исследовано влияние ЭМП на i_C , i_K и i_A (катодный, анодный токи): электрическая составляющая ЭМП (ЭП) повышает стойкость СС в 1,1...2 раза за счет катодного эффекта (γ_T по i_K максимальный – 6,6, что в 2 раза выше, чем по i_A). Магнитное поле (МП) снижает стойкость стали в 1,6...1,9 раза (против стойкости – без ЭМП). При этом режим «б» (без ОТУ, сталь 16ГФР) более чувствителен к ЭМП, особенно по i_K : i_K по режиму «б» в 10 раз больше, чем по «а». Поэтому γ_T при действии МП составляет: 3,6 (по i_A), 10 (по i_K), 5,7 (по i_C).

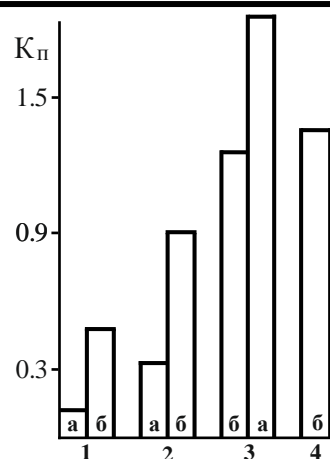


Рисунок 1 – Влияние режима сварки на K_{II} (мм/год) сварных соединений в грунте ($Z_C = 61$, III категория опасности – опасная, ДСанПин 2.2.7.029-99), 1 – 16ГФР, 2 – 09Г2ФБ, 3 – 15Г2АФЮ, 4 – 17Г1С (а – с ОТУ, охл., б – без них)

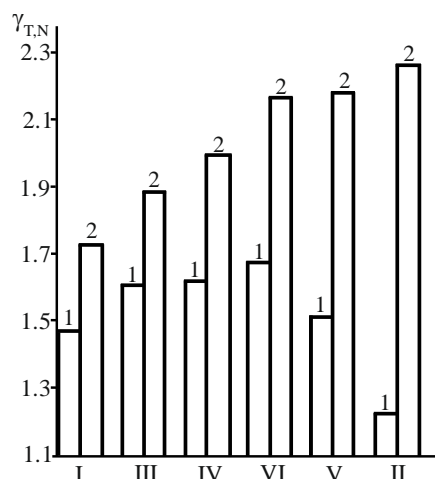


Рисунок 2 – Коэффициенты γ_{TN} (по МЦУ) 1 – 09Г2ФБ, 2 – 16ГФР, среды I-VI – по таблице 1

Таблица 2 – γ_T режимов сварки на отдельных зонах сварных соединений (СС): ЗТВ, СШ, ОМ, в различных средах, по току коррозии i_C (А/м²), сталь 16ГФР

Зоны СС	Среды				
	II	IV	V	VII	VIII
ЗТВ	1,81	2,81	1,89	2,63	2,54
СШ	1,77	1,63	1,71	1,62	1,56
ОМ	2,86	2,33	2,84	2,29	2,40

^{xv} II – H₂SO₄+H₂S(pH0), IV – сточные воды (ИЗВ=7,51), V – NACE, VII – HCl, pH1, VIII – р. Белоус (ИЗВ=5,99, «грязная вода»).

Исследовано усовершенствование универсального технологического метода повышения экобезопасности металлоконструкций синергичными защитными композициями (СЗК) на вторичном сырье, с утилизацией региональных отходов. Выбор синергистов (синергичных добавок – СД) проведен компьютерным моделированием их электронных и термодинамических параметров (MNDO-PM3). Универсальность этого метода заключается в том, что СЗК не только обуславливают надежную защиту от

разрушения металлоконструкций (модификацией поверхности металла металлохелатированием), но и понижение содержания ТМ в грунте, сточных водах (за счет перехода их из лабильной формы в нелабильную – нерастворимые металлохелатные комплексы).

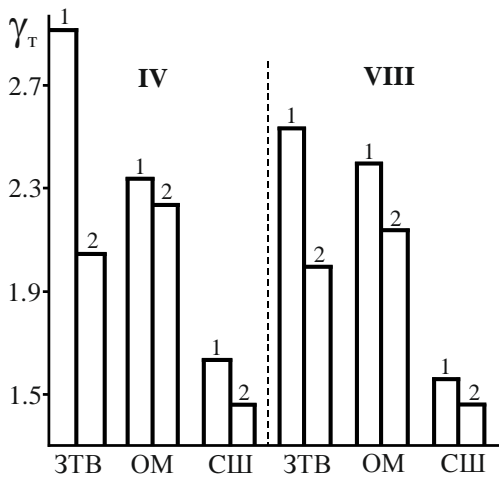


Рисунок 3 – γ_T режимов сварки (по i_C): 1 – 16ГФР, 2 – 09Г2ФБ, IV – сточные воды, VIII – речная вода (р. Белоус)

Добавка в СЗК цеолита (активный полярный адсорбент) обеспечивает адсорбцию металлохелатов, а ионный обмен дополнительно освобождает среду от свободных агрессивных катионов ТМ. Так, СЗК повышает γ_T (по i_C) на сварных соединениях стали 16ГФР (а) в 2.9...3.9 раза (см. табл. 3).

Таблица 3 – γ_T с СЗК (по i_C)

Зоны СС	Среда	
	IV	VII
ЗТВ	3,93	3,81
СШ	2,93	3,12
ОМ	3,73	3,36

В таблице 4 показана техническая и экологическая эффективность защиты с СЗК.

Как видно из таблицы 4, техническая эффективность составляет: по общей коррозии (Z) 10,2...21,7, по МЦУ (K) – 8,8...12,2, по K_{II} – 8,5...11,4. Экологическая эффективность: по суммарному индексу токсичности $K_{\Sigma}=10,5$, СЗК – IV класс опасности веществ (малоопасные материалы), по $Z_C - \gamma_T=5,2$, по ИЗВ – 5,4...6,1.

Экологическая эффективность подтверждается и в сравнении с известными защитными композициями: ЧФ (III класс – умеренно опасные), ХОСП-10 (II класс – высокоопасные).

Таблица 4 – γ_T с СЗК на стали 20

Среда	Техническая и экологическая эффективность					
	по Z, %	по K, %	по K_{II} , мм/год	K_{Σ}	по Z_C	по ИЗВ
I	21.7	12.2	11.4	10.5,	-	5.4
II	13.3	9.2	8.5	IV кл. опасн.	-	-
III	10.2	8.8	9.1		5.2	6.1

^{x/} I – р. Белоус (ИЗВ=6), II – HCl, pH0, III – грунт, грунтовая вытяжка ($Z_C=130$).

Совместное влияние ингредиентного и энергетического загрязнения (ЭМП) на эффективность защиты по γ_T показано в таблице 5.

Таблица 5 – γ_T на стали 16ГФР (а) в HCl, pH0 (по γ_C)

Проба	ЭМП		
	1	2	3
I	34,5	50,0	10,8
II	11,2	21,7	3,1

^{x/} I – на дистиллированной воде, II – на загрязненной (ИЗВ=6). 1 – без ЭМП, 2 – в ЭП, 3 – в МП (f=50 кГц, E=150 В/м (3 ГДР), H=15 А/м (3 ГДР)).

ЭП повышает γ_T в 1,4 раза в «I», и в 1,9 раз в «II»; МП понижает γ_T в 3,2...3,6 раза против γ_C без ЭМП. Загрязненная вода снижает γ_T в 2,5...3,5 раза по сравнению с чистой HCl (на дистилляте).

Выводы. Усовершенствование техпроцесса сварки: применение рационального метода – автоматической дуговой сварки (с объемным термоупрочнением) – обеспечивает надежную эксплуатацию и повышение уровня экологической безопасности металлоконструкций, при действии техногенного загрязнения, в природных и технологических средах.

Усовершенствование синергичных защитных композиций: выбор компьютерным моделированием полифункциональных синергистов, обеспечивающих активное металлохелатирование, высокую технологическую и экологическую эффективность защиты, очистку грунта, сточных вод от тяжелых металлов, с уменьшением риска техногенных аварий технических сооружений.

Литература

1. Давыдова С. Л. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – М. : РУДН, 2002. – 140 с.
2. Мельник Л. Г. Екологічна економіка / Л. Г. Мельник. – Суми : Університет. книга, 2002. – 346 с.
3. Шмандій В. М. Екологічна безпека / В. М. Шмандій, В. Ю. Некос. – Х. : ХНУ ім. В. Каразіна, 2008. – 436 с.
4. Сучасне матеріалознавство XXI ст. / Відп. редактор акад. НАНУ І. К. Походня. – К. : Наук. думка, 1998. – 658 с.
5. Сидоренко С. Н. Коррозия металлов и вопросы экологической безопасности магистральных трубопроводов / С. Н. Сидоренко, Н. А. Черных. – М. : РУДН, 2002. – 83 с.
6. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. – М. : Физ.-мат. лит., 2002. – 336 с.
7. Хімічні основи корозії конструкційних матеріалів / [С. І. Козак, М. Г. Котур, М. В. Никипанчук та ін.]. – Львів: Ліга Прес, 2001. – 240 с.

8. Белов С. В. Охрана окружающей среды / Белов С. В. – М. : ИНФРА, 2006. – 425 с.
9. Чвірук В. П. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ / Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. – К. : Академперіодика, 2007. – 322 с.
10. Сафранов Т. А. Загальна екологія та неоекологія / Сафранов Т. А. – К. : КНТ, 2005. – 188 с.
11. Г/д НДР №53-171-01 «Обстеження стану впливу агресивного середовища на обладнання і трубопроводи очисних споруд заводу і методи захисту від нього». Замовник – Гнідинцівський завод з переробки газу, стабілізації нафти (1991).
12. Г/д НДР №378/973 «Дослідження екологічної ситуації при впливі корозійного середовища на очисні споруди РДХП «Азот» і вибір способу зменшення екологічного збитку». Замовник РДХП «Азот» (1994).
13. Д/б НДР №44/96 «Фізико-хімічні основи вибору захисних композицій (на вторинній сировині)». № ДР 0196U003326 (1996-1999).
14. Д/б НДР №58/02 «Фізико-хімічні основи техногенної безпеки експлуатації металоконструкцій в екологічно небезпечних середовищах». № ДР 0102U000702.
15. НДР №06/07 «Техногенна безпека як основа сталого розвитку України». № ДР 0109U001296.
16. Улиг П. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / П. Г. Улиг, Р. У. Рева ; под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1989. – 450 с.
17. Ogudell G. I. The effect of cation on the corrosion of carbon and stainless steels in differing chloride environments // Corrosion (USA). – 1989. – 45, № 12. – P. 981–984.
18. Gehriny George A. Seawater corrosion // Mater. Perform. – 1987. – V. 26, № 9. – P. 9–11.
19. Me Magin C.J. Mechanisms of intergranular fracture in alloy steels // Mater. Charact. – 1991. – V. 26, № 4. – P. 296–287.
20. Lesink G., Szata M. Aspects of structural degradation in steels of old bridges by means of fatigue crack propagation // Mater. Sci. – 2011. – V. 47, № 1. – P. 82–88.
21. Taylor Christopher D. Atomistic Modeling of Corrosion Events at the Interface between a Metal and Its Environment / Christopher D. Taylor // Intern. Jour. of Corrosion. – 2012. – V. 2012. – 13 p.
22. Stampf C. Catalysis and corrosion: the theoretical Surface-science context / C. Stampf, V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler // Surface Sci. – 2002. – V. 500. – P. 368–394.
23. Оцінка деградації сталей обладнання нафтопереробних і хімічних виробництв / О. Г. Архипов, О. В. Зінченко, Д. О. Ковальов [та ін.] // Металеві конструкції. – 2009. – Т. 15, №2. – С. 117–122.
24. Костенко І. А. Протикорозійний захист сталі від матеріальних та енергетичних забруднень: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.17.14 / Національний технічний ун-т України «Київський політехнічний ін-т». – К., 2001. – 22 с.
25. Іваненко К.М. Науково-технічне забезпечення техногенної безпеки зварних конструкцій екологічно небезпечних виробництв: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 21.06.01 / Держ. екол. ін-т Мін. охорони навколиш. природ. середовища України. – К., 2007. – 21 с.
26. Вплив екологічної ситуації на протикорозійний захист металоконструкцій / В. Г. Старчак, С. Д. Цибуля, Н. П. Буяльська [та ін.] // Фіз.-хім. механіка матер. Спецвип. – 2012. – Т. 2, № 9. – С. 767–772.
27. Цибуля С. Д. Комплексне забезпечення екологічної безпеки трубопровідного транспорту / С. Д. Цибуля // Фіз.-хім. механіка матер. – 2012. – Спецвип. № 9. – Т. 2. – С. 767–772.
28. Пат. 66437 Україна, МПК (2011.01), C23F 11/00, A 01B 79/00. Композиція для зменшення забруднення ґрунту важкими металами як небезпечними екологічно-корозійними агентами / Старчак В. Г., Цибуля С. Д., Пушкарьова І. Д., Мачульський Г. М. – № u 201103550 ; заявл. 25.03.2011 ; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 8 с.

Статья поступила в редакцию 07.03.2017

С. Д. Цибуля, В. Г. Старчак, К. М. Іваненко, Н. П. Буяльська
ВПЛИВ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ СЕРЕДОВИЩА НА ЕКОЛОГІЧНУ БЕЗПЕКУ
ТЕХНІЧНИХ СПОРУД

Наведено результати сумісного впливу техногенного інгредієнтного (важкі метали – ВМ) та енергетичного забруднення (електромагнітні поля – ЕМП) природних (поверхневі води, ґрунт) і технологічних середовищ (стічні води та ін.) на експлуатаційну надійність та екологічну безпеку металоконструкцій екологічно небезпечних виробництв. Показано, що негативну дію ВМ, ЕМП можна значно знизити удосконаленням технологічних процесів і ефективними поліфункціональними синергічними захисними композиціями.

Ключові слова: техногенне забруднення середовища, важкі метали, електромагнітні поля, удосконалення технологічних процесів, захисні композиції.

S. Tsybulia, V. Starchak, K. Ivanenko, N. Bujalska
INFLUENCE OF TECHNOGENOUS CONTAMINATION MEDIUM ON ECOLOGICAL SAFETY OF
TECHNICAL CONSTRUCTIONS

The results of the joint influence of technogenic (ingredient – heavy metals (HM) and energetic (EMF)) contamination of the natural (the surface water, soil) and technological mediums (the drainage water, etc.) on the operational reliability and ecological safety of steel constructions of the ecologically dangerous production have been adduced in this work. It is shown that the negative influence of HM, EMF can be decreased considerably by the improving of the technological processes and by the efficient multifunctional synergetic protection compositions.

Keywords: technogenic contamination of medium, heavy metals, EMF, improving of technological processes, protection compositions.