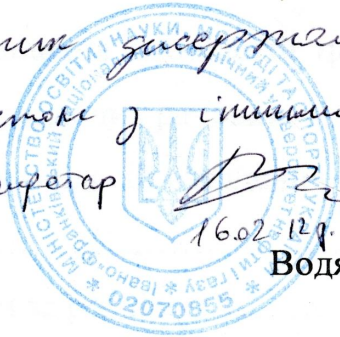


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМЕНІ А.В. ДУМАНСЬКОГО

Приняті дисертації у вигляді На правах рукопису
з змістом і іншими примірниками.
Вашого секретаря В.Р. Хомиш



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

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник
доктор технічних наук
Макаров Анатолій Семенович

Київ – 2012

d447



ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ТЕХНОГЕННЕ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ЯК НАСЛІДОК ПРОЦЕСІВ ТРАВЛЕННЯ ПОВЕРХОНЬ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ.....	9
1.1. Удосконалення технологій травлення – напрямок зменшення викидів та скидів забруднюючих речовин.....	13
1.2. Аналіз технологій очищення стічних вод машинобудівної промисловості в Україні.....	19
1.3. Висновки за розділом 1.....	28
РОЗДІЛ 2. Об’єкти та методи експериментальних досліджень процесів попередження техногенного забруднення навколишнього природного середовища.....	29
Обґрунтування вибору напряму досліджень.....	29
РОЗДІЛ 3. ЗМЕНШЕННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ПІД ЧАС ТРАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ.....	52
3.1. Вплив Нітроген- й Сульфурвмісних сполук на екологічні та технологічні параметри процесу травлення сталей.....	53
3.1.1. Вплив сечовини та її похідних.....	53
3.1.2. Вплив органічних Сульфурвмісних сполук.....	60
3.2. Вплив органічних Сульфурвмісних сполук на екологічні та технологічні параметри процесу полірування міді та її сплавів.....	62
3.3. Еколого-економічна ефективність впровадження рекомендованих розчинів у промислове виробництво.....	71
3.3.1. Розрахунок економічної доцільності впровадження рекомендованих розчинів.....	71
3.3.2. Розрахунок утворення питомих кількостей забруднюючих речовин.....	79
3.3.3. Оцінювання ефективності запропонованих заходів на розсіювання у атмосферному повітрі забруднюючих газів.....	83

3.4. Висновки за розділом 3.....	88
РОЗДІЛ 4. ОБГРУНТУВАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ДІЇ ЗАПРОПОНОВАНИХ РЕЧОВИН НА ЕКОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПРОЦЕСІВ ТРАВЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ.....	89
4.1 Адсорбція інгібуючих речовин та їх похідних на сталях Ст10, Ст3 і ферум оксидах.....	94
4.2. Адсорбція інгібуючих речовин на порошку міді.....	104
4.3. Вплив сульфосаліцилової кислоти, ацетилсечовини, тіосемікарбазиду на агрегативну та седиментаційну стійкість гідросуспензій порошоків сталі Ст10 і продуктів її корозії	106
4.4. Електрохімічне дослідження параметрів процесу кислотного травлення вуглецевих сталей.....	119
4.5. Висновки за розділом 4.....	122
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ МЕТАЛІВ.....	123
5.1. Комплексні сполуки Феруму та Купруму з тіосемікарбазидом.....	124
5.2. Баромембранне очищення відпрацьованих розчинів технологічної обробки поверхні виробів з вуглецевих сталей, міді та її сплавів.....	126
5.2.1. Очищення відпрацьованих розчинів ультрафільтрацією.....	135
5.2.2. Очищення відпрацьованих розчинів нанофільтрацією.....	126
5.2.3. Аналіз ефективності баромембранної технології очищення на прикладі реально діючого підприємства.....	139
5.3. Висновки за розділом 5.....	141
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	144
ДОДАТКИ.....	161
ДОДАТОК 1.....	162
ДОДАТОК 2.....	165
ДОДАТОК 3.....	166

ВСТУП

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 р.р., держреєстр. № 0107U000148) та Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича МОН України «Дослідження нерівноважних фізико-хімічних процесів в гомогенних та гетерогенних системах» (2003÷2007 р.р., держреєстр.

№ 0103U004366), «Дослідження поведінки одно- та багатофазних фізико-хімічних систем» (2008÷2011 р.р., держреєстр. № 0108U001680).

Мета і задачі 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.

Задачі 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; титрометричний 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 тіосемікарбазидом; 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 обговорювалися 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 р.р., 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 України та 2 у закордонних журналах), отримано патент на корисну модель та 2 патенти України на винахід й 8 тезах доповідей на конференціях.

РОЗДІЛ 1.

ТЕХНОГЕННЕ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ЯК НАСЛІДОК ПРОЦЕСІВ ТРАВЛЕННЯ ПОВЕРХОНЬ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

За останні роки в нашій державі набув широкого впровадження функціональний підхід до використання природних ресурсів, принципи сталого розвитку діяльності природокористувачів, що передбачає в кінцевому підсумку формування цілісної системи державного управління у галузі використання, збереження та відтворення природних ресурсів. Визначено основні пріоритетні напрями екологічної політики держави, серед яких – розвиток екологічного законодавства, вдосконалення державного управління довкіллям та економічного механізму природокористування, створення ефективної системи контролю та моніторингу довкілля, формування нової екологічної свідомості тощо.

З кожним роком все більшого значення набуває охорона рослинного, тваринного світу, водних та земельних ресурсів, ландшафтів, особливо цінних природних територій та об'єктів, зростає їх роль в житті біосфери та суспільства. Насамперед, цінні природні території та об'єкти є основою екологічної мережі, формування якої спрямоване на забезпечення екологічної рівноваги регіонів та України в цілому.

Розвиток рекреаційної діяльності, створення сприятливих екологічних умов для здоров'я людини також нерозривно пов'язані з розвитком екологічної діяльності. Доведено, що, наприклад, вартість екологічних і рекреаційних функцій природних ресурсів, а також темпи росту значимості цих функцій значно вище ніж сировинних [1].

Узгодження взаємодії суспільства з природою потребує спеціальних знань в тому числі і по контролю за станом довкілля. Державний екологічний контроль, насамперед, встановлює закономірності у взаємовідносинах між людиною, об'єктами господарювання, живими організмами і довкіллям, а також визначає порядок застосування законодавчих і нормативних

документів у природоохоронному контролі, оцінці екологічного стану об'єкту, ступеню і характеру його впливу на довкілля, дотримання цим об'єктом вимог законодавства, норм і правил у галузі охорони природи для своєчасного вжиття заходів по усуненню виявлених порушень та попередженню негативного впливу на довкілля.

Так, екологічна безпека в Чернівецькій області розглядається як невід'ємна складова її національно-економічного розвитку. Ситуація в області станом 2007÷2010 р.р., у порівнянні з попередніми роками, дещо поліпшилася, але викликає стурбованість. Причиною є моральна і фізична зношеність обладнання техногенних об'єктів та часткова відсутність необхідних коштів для їх модернізації.

В останні три роки, у результаті посилення природоохоронного контролю та збільшення об'єму робіт з реконструкції очисних споруд за рахунок коштів державних природоохоронних фондів та коштів підприємств, намітилась тенденція до скорочення скидів забруднених (неочищених та недостатньо очищених) вод з 16,8 млн. м³ до 6,9 млн. м³.

Скоротились викиди забруднюючих речовин в атмосферу від стаціонарних джерел забруднення з 6,0 тис. тонн до 4,8 тис. тонн [1-4].

В області високими темпами розвивається машинобудування, ремонт та монтаж машин і устаткування. Галузь представлена 13 підприємствами, які переважно спеціалізуються у виробництві машин, електричного та електронного устаткування, обладнання для нафтогазової, нафтохімічної та хімічної промисловості.

Ці підприємства є одними із найбільш техногенних забруднювачів навколишнього природного середовища в області. Основна причина – часткова відсутність на ряді цих підприємств необхідних очисних споруд, незадовільний стан експлуатації наявних очисних споруд, їх перевантаження та повний вихід окремих з них з ладу. У зв'язку з відсутністю фінансування будівництво нових, реконструкція та розширення існуючих здійснюється повільно.

Тому питання забезпечення м. Чернівці питною водою завжди було складним.

Для централізованого водозабезпечення міста питною водою використовують поверхневі води річок Дністер і Прут, підземні води водоносних горизонтів у тортонських і сарматських відкладах. Вода з р. Дністер подається водогоном Дністер – Чернівці завдовжки 45 км із комплексом очисних споруд потужністю 90 тис. м³/доба

Довжина водопровідних мереж міста – близько 400 км, каналізаційних – 255 км.

Щоденна потреба міста Чернівці у питній воді – близько 150 тис. м³. реальне споживання – 50÷70 % цього об'єму, що спричинено проблемами водопостачання, пов'язаними з електропостачанням, матеріально частиною водогонів. Якістю води [5].

Основними техніко-економічними та еколого-ресурсними проблемами водопостачання і водозабезпечення м. Чернівці є:

- висока кінцева вартість води внаслідок значних енергетичних та експлуатаційно-технологічних витрат при транспортуванні водогоном Дністер – Чернівці на відстань 45 км;

- значне антропогенне забруднення поверхневих вод р. Дністер через скидання неочищених стічних вод; надходження забруднювальних речовин із численних промислових об'єктів, сільгоспугідь, населених пунктів у межах його басейну;

- вторинне забруднення очищеної питної води через незадовільний стан водопроводів (зношеність понад 60 %), наявність ділянок їх підтоплення, корозії, регулярні періоди осушення;

- значні втрати води з водогонів, що перевищують 40 %;

- застарілі технології водоочищення та водопідготовки (хлорування);

- необхідність облаштування водозабору, незалежного від р. Дністер (наприклад, на р. Черемош), розширення існуючих водозаборів;

- необхідність нових резервних електрогенерувальних потужностей з використанням місцевих відновлюваних ресурсів [5].

Станом на 1 січня 2010р. у спеціально відведених місцях чи об'єктах та на території підприємств області зосередилось 70,7 т шкідливих небезпечних відходів (на 20,6 % менше, ніж на початок попереднього року), з яких 22,3 % (15,8 т) становили відходи I класу небезпеки, 74,8 % (52,9 т) – II класу, 2,9 % (2 т) – III класу небезпеки. Основна частина накопичених відходів (74 % або 52,3 т) розміщена на підприємствах обласного центру. Серед наявних небезпечних відходів значну частку зайняли відходи, що містять метали та їхні сполуки (41,1 % від загального обсягу або 29 т), відпрацьовані продукти нафтопереробки (28,6 %) від загального обсягу або 20,2 т), а також відходи пестицидів і агрохімікатів (21,1 % від загального обсягу або 14,9 т) [1-2].

Враховуючи, що ряд підприємств виходять з економічної кризи і поступово нарощують темпи виробництва, очікується збільшення валових викидів забруднюючих речовин, зокрема, і NO_x .

Впродовж 2007÷2009 р.р. в атмосферу м. Чернівці надходить 0,3 тис. тонн газо забруднюючих речовин в рік від стаціонарних джерел. З них 60 % – це викиди NO_x . На території м. Чернівці працює близько 13 гальванічних ділянок, на які припадає близько 20 % викидів NO_x . З метою зменшення кількості викидів від стаціонарних джерел, у 2009 році на деяких підприємствах області здійснювалися повітроохоронні заходи. Однак, виконання цих заходів не призвело до значного зменшення викидів від стаціонарних джерел цих підприємств [1-4].

Підприємства в м. Чернівці, як правило розташовані в жилих зонах з високою щільністю заселення. Крім того, характер забудови житлових районів призводить до появи зон аеродинамічної тіні та циркуляційних зон, в яких забруднюючі речовини можуть накопичуватись. Тому, навіть відносно незначні викиди, що здійснюються такими підприємствами, які, як правило, не мають очисних споруд або ці очисні споруди не дуже ефективні, здатні суттєво впливати на екологічну ситуацію в районах свого розташування. Для

запобігання вказаної тенденції та для підвищення раціонального використання сировини необхідно впроваджувати більш екологічно безпечніші технології.

1.1. Удосконалення технологій травлення – напрямок зменшення викидів та скидів забруднюючих речовин

Сьогодні, з огляду на швидкий розвиток промисловості, актуальним є екологічна безпека довкілля, зокрема, очищення та утилізація відходів. Найбільшими джерелами забруднення навколишнього середовища є машинобудівні та металургійні підприємства, підприємства хімічної та нафтохімічної промисловості, теплоенергетика, автотранспорт. Останніми роками на промислових підприємствах дуже гострою є проблема боротьби зі шкідливими викидами та скидами у навколишнє природне середовище.

Так машинобудівна промисловість являється однією із екологічно небезпечних галузей в Україні.

Основою здійснення природоохоронної політики в цій галузі мають стати:

- істотне зменшення викидів забруднюючих речовин підприємств машинобудівного комплексу в довкілля;
- впровадження екологічно чистих технологій в усіх напрямках діяльності машинобудівного виробництва, зокрема вирішення питань утилізації і знешкодження токсичних відходів гальванічних і травильних цехів [6-8].

Не дивлячись на широкий розвиток промислових синтетичних речовин, метали далі залишаються основним конструкційним матеріалом, незамінних в ряді галузей промисловості, сільському господарстві. Більш того, об'єм виробництва металів невпинно росте, а відповідно і росте потреба захисту їх поверхні в умовах агресивного середовища [7-11].

Тому постає питання пошуку ефективних інгібіторів захисту поверхні металевих конструкцій, які б володіли високим захисним ефектом. Відповідали екологічним, економічним факторам і були доступні в широкому промисловому масштабі. Останнім часом особливий інтерес становлять саме органічні речовини, що містять у складі молекули функціональні групи з гетероатомами Нітрогену, Сульфуру, Фосфору, Оксигену, а також сполуки з ненасиченими зв'язками. З однієї сторони це можна пояснити наявністю великої кількості органічних відходів, відносною дешевизною багатьох органічних продуктів. З другої сторони, саме органічні сполуки мають високу адсорбційну здатність на поверхні металу, що і пояснює високий захист при незначних концентраціях їх в агресивному середовищі [12-15].

За наявними даними, застосування 1 т інгібітору в народному господарстві дає економічний ефект до декількох десятків тисяч гривень. У середньому застосування 1 т інгібітору дає економію близько 5000 грн [16].

Описано велику кількість індивідуальних речовин і сумішей, що здатні слугувати в якості інгібіторів кислотного травлення металевих конструкцій, зокрема, сталей, міді та її сплавів [17-25]. Широке використання в цій області посіли Нітроген- та Сульфурвмісні сполуки.

Усунення окалини зазвичай здійснюють до нанесення захисного металічного покриття чи лаку; а також перед нанесенням звичайних фарбових покриттів [26-30].

Згідно науково-технічної літератури, під час травлення втрачається 2÷4 % (по масі) протравленого металу. Обсяг виробництва сталі, міді і її сплавів в нашій країні становить ~ 150 млн. т/рік.

Застосування органічних компонентів під час кислотного травлення металевих конструкцій дозволяє різко зменшити втрати металу і, крім цього, попередити забруднення навколишнього природного середовища [17-25, 31-41].

У зв'язку з тим, що окалина усувається найчастіше хімічним способом у розчинах кислот, необхідно забезпечити такі умови, щоб кислоти якнайменше розчиняли метал після усунення з нього окालини. Це можна досягнути тільки за допомогою інгібіторів.

Так відомо, що інгібітори іонного і полярного характеру не здатні забезпечувати високий захист металу від окालини. Причина цього – перевага відштовхуючих сил між адсорбованими частинками таких інгібіторів і, відповідно, відносно низького ступеня заповнення ними поверхні забрудненого металу. Для розв'язання цієї проблеми існує два шляхи:

- застосування індивідуальних адсорбційних інгібіторів, у молекулах яких присутні не одна, а дві чи більше функціональних груп різної полярності;

- використання композицій з двох чи більше індивідуальних інгібіторів, один з яких має властивостями катіона, а другий – аніона або ж містить в собі функціональні групи протилежної полярності.

В обох випадках при відповідному підборі речовин і їх концентрацій сили відштовхування між адсорбованими частинками можуть змінитися на сили взаємного притягання, що різко збільшить поверхневу концентрацію інгібітору і ступінь екранування ним поверхні кородуючого металу [12, 14].

У першому випадку можна говорити про внутрішньомолекулярний синергізм: молекули, що мають тільки одну функціональну групу, і проявляють слабкі інгібуючі властивості. Якщо ж вони будуть містити хоча б дві такі групи, інгібуючий ефект різко збільшиться. Прикладами таких сполук з внутрішньомолекулярним синергізмом є речовини, що містять аміно- і тіогрупи. Перша з них має властивості катіона, друга – аніона. Перша втримується на поверхні в основному за рахунок кулонівських сил і сил Ван-дер-Ваальса (фізична адсорбція і специфічна адсорбція I роду), друга – за рахунок хімічних сил (хемосорбція). Оскільки адсорбція може відбуватися за рахунок будь-якої із функціональних груп, на поверхні будуть знаходитись заряди протилежного знака, що зменшує сили відштовхування і призводить

до підвищення адсорбції, тобто збільшення числа і розмірів кластерів, і, відповідно, до більш повного екранування металу.

У другому випадку прийнято говорити про міжмолекулярний синергізм. Для його проявлення необхідна висока поверхнева активність як катіонної, так і аніонної складової інгібувальної композиції. Тут переважають сили взаємодії ближнього порядку, що здатні створювати гальмівні ефекти більш сильніші, ніж електростатичні сили [12, 14, 42-43].

Для травлення вуглецевих низьколегованих сталей застосовують в основному розчини H_2SO_4 , HCl , HNO_3 та їх суміші [12, 14].

У 10 %-ній H_2SO_4 ($40\text{ }^\circ\text{C}$), розчиняється в 6 разів більше заліза, ніж Ферум оксидів, що утворює більшу частину плівки окалини [12]. У хлоридній кислоті за рахунок безпосереднього хімічного розчинення усувається близько 40 % окалини, тому втрати металу менші. Крім цього, окалина в HCl розтравлюється швидше. В цьому відношенні розчин HCl має переваги перед розчином H_2SO_4 [12, 14, 44].

Оптимальною концентрацією сульфатної кислоти для травлення сталей у машинобудівній промисловості вважають 20÷22 %, а хлоридної – 18÷20 %. Обидві ці кислоти потрібно застосовувати з органічними речовинами задля зменшення швидкості розчинення поверхні металу, що призведе до зменшення викидів газозабруднюючих речовин в атмосферу та скороченню утворення стічних вод.

Травлення вуглецевих сталей в розбавлених розчинах нітратної кислоти проводять за участі тіокарбамід-, гідросульфід-, сульфід-, тіосульфат- і роданід-іонів, що помітно понижують швидкість розчинення металевих поверхонь. Але більшість з них екологічно небезпечні, не мають універсальної дії при зміні рН середовища [12, 14, 44-47]. Використання таких речовин призводить до забруднення навколишнього середовища, вимагає підвищених засобів безпеки як під час застосування, так і в технології виробництва. Крім того, існує ряд інгібіторів, які додані в незначній кількості, за певних умов, зі сповільнювачів швидкості розчинення

поверхні металів перетворюються в її стимулятори. В світі сучасних технологічних, санітарно-гігієнічних і екологічних вимог існує гостра потреба заміни таких інгібіторів на не менш ефективні, але безпечні при застосуванні і виробництві. З іншого боку, висока собівартість та дефіцитність сировини для виробництва інгібіторів зумовлює необхідність залучення нових перспективних джерел для їх виробництва.

Під час травлення вуглецевих сталей використовують також фосфатну кислоту, яка має перевагу перед іншими кислотами: її сліди, що залишаються на металі після травлення, не викликають корозії. Це пояснюється малою розчинністю Ферум фосфатів, що утворюють захисну плівку. Тому в цьому випадку не обов'язково проводити ретельне промивання. Недоліком цієї кислоти є те, що травлення за кімнатних температур відбувається дуже повільно і розчин необхідно нагрівати до 85°C , що в деяких випадках не доцільно. Фосфорна кислота недоцільна в економічному використанні. Тому цю кислоту, в основному, рекомендують використовувати тільки для травлення зразків, на які повинні наноситися фарбові покриття.

Під час травлення металовиробів у машинобудівній промисловості також використовують суміші неорганічних кислот, оптимальні концентрації яких вибирають залежно від природи і товщини окалини [12, 14].

Для хімічного полірування міді і її сплавів використовують концентровані кислотні розчини в основному двох типів: на основі суміші нітратної, фосфатної і оцтової кислот та розчини, що містять пероксид водню. В першому склад суміші може змінюватися в широких інтервалах (об'ємні частки, %): H_3PO_4 – $30\div 80$, HNO_3 – $5\div 20$, CH_3COOH – $10\div 50$, H_2O – $0\div 10$, що дозволяє проводити полірування не тільки міді, але і її сплавів. Збільшення концентрації нітратної кислоти супроводжується зменшенням блиску поверхні металу, а підвищення концентрації фосфатної кислоти погіршить згладжування шорсткості поверхні. Перевищення оптимального складу водного розчину стимулює небажаний процес травлення металу. Полірувальні розчини на основі вказаної суміші кислот використовують за

температури не вище, ніж 323÷373 К до накопичення в них 30÷35 г/л іонів Купруму(II) [12, 14, 38-40].

Порівняння трьохкомпонентного кислотного розчину з іншим, що містить сульфатну, хлоридну і хроматну кислоти, дозволяє зробити висновок [12, 14], що концентрація нітратної кислоти впливає на згладжування поверхні металу, а за її вмісту в розчині менше, ніж 5 % полірування не відбувається. Запропоновано такий оптимальний склад розчину полірування міді: 59 % H_3PO_4 (густина 1,75 кг/дм³), 16 % HNO_3 (густина 1,4 кг/дм³), 25 % CH_3COOH (льодяна). Обробку міді ведуть за 298÷305 К протягом 25÷30 секунд. В розчині, де містяться хромати, найбільший вплив на полірування чинить правильно підібрана концентрація хлоридної кислоти. За її вмісту більш, ніж 2,6 % спостерігається помутніння поверхні металу, що обробляється. Оптимальні результати досягаються в розчині такого складу: 10 мл H_2SO_4 (конц.), 1 мл HCl (конц.), 35 мл насиченого розчину CrO_3 . Полірування проводять за кімнатної температури протягом 5÷10 хвилин. В цьому розчині досягається більш інтенсивний блиск поверхні міді, процес супроводжується незначним виділенням токсичних парів нітроген оксидів [12, 14].

Для обробки міді та деяких її сплавів використовують розчин, що містить: H_3PO_4 – 67 %, HNO_3 – 18 %, CH_3COOH – 15 %. Під час полірування бронзи компонентів такі: H_3PO_4 – 70 %, HNO_3 – 12 %, CH_3COOH – 18 %. У першому випадку процес проводять за кімнатної температури, в другому – її збільшують до 338÷348 К. Позитивний вплив на якість полірування спричиняє додавання у вказаний розчин 0,01% тіосечовини. Цей процес проводять за високих температур, тому під час полірування виділяється у атмосферу велика кількість газозабруднюючих речовин. Відповідно цей процес не вважається екологічним, так як він спричиняє техногенне забруднення довкілля [14].

Відомо багато нітроген- та сульфурвмісних сполук, що використовуються в якості інгібіторів. Так, наприклад, уротропін

використовується переважно як синергіст, тобто він підсилює інгібіторний ефект інших нітрогенвмісних сполук, забезпечуючи при цьому більш високий ефект. Знайомі композиційні інгібітори корозії сталей на основі уротропіну у сукупності з катапіном або трибензиламіном чи тіосечовиною. Дані композиції використовуються за температури вище 298 К, це призводить до значних витрат електроенергії, що робить процес травлення неекономічним.

Проаналізувавши найновіші дослідження по нітрогенвмісних інгібіторах корозії [20-25, 37-40, 48-50], можна зробити висновок, що нітрогенвмісні гетероцикли (похідні хіноліну, піридину, акридину, індолу і ін.) виступають ефективними інгібіторами в кислому середовищі. Ступінь захисту досягає до 98,0 %. Проте більшість цих речовин на відповідають конкретним вимогам, що потребує специфіка певних галузей промисловості (температура проведення травлення, час проведення процесу, доступність використання, токсичність, їх вартість і т.д.).

Тому необхідно використовувати інгібітори, що задовольняють сукупність конкретних потреб, які визначаються специфікою тої чи іншої промисловості.

Метою нашої роботи було знаходження інгібіторів кислотного травлення вуглецевих сталей, міді та її сплавів, які були б доступними, дешевими, нетоксичними та підвищували екологічну безпеку технологічних процесів обробки вуглецевих сталей, міді та її сплавів з метою зменшення техногенного забруднення довкілля.

1.2. Аналіз технологій очищення стічних вод машинобудівної промисловості в Україні

Технологічні процеси обробки поверхні металевих конструкцій перед нанесенням покриттів різного призначення існують практично на всіх машинобудівних заводах і супроводжуються утворенням значних об'ємів

токсичних стічних вод, які містять іони важких металів. Особливу небезпеку як для умов праці, так і для навколишнього середовища створюють гальванічні та травильні цехи, що вимагають наявності на підприємствах станцій нейтралізації стічних вод, результатом діяльності яких є утворення значних кількостей гальваношламів. На даний час проблема їх утилізації практично не вирішена, і гальваношлами зберігаються на спеціальних площадках у контейнерах, які з часом в сучасних умовах нагляду руйнуються, і небезпечні відходи попадають у навколишнє середовище [51-53].

Проте, іони металів, що безповоротно втрачаються із стічними водами (СВ), після видалення та переробки могли б повторно використовуватися: в гальванічних та травильних цехах як анодні матеріали (наприклад, мідь, цинк, нікель), в лакофарбових виробництвах для отримання пігментів (сполуки хрому, ZnO , ZnS , оксид міді) в деревообробній промисловості ($ZnSO_4$, $ZnCl_2$), у хімічних процесах отримання сахарину, гідрохінону, пористих пластиків та шліфувально-полірувальних паст (Cr_2O_3 , солі хрому), при виготовленні акумуляторів, каталізаторів для знешкодження газових викидів та в інших галузях[31, 54].

Проблема значних втрат кольорових металів та їх вилучення із СВ стає все більш актуальною в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх постачальників сировини.

Іншим та найпроблемнішим аспектом для машинобудівної галузі є використання значних об'ємів водних ресурсів. В залежності від виду виробу, які обробляються, питома витрата стічних вод може коливатися у значних межах: від $0,4 \text{ м}^3$ на 1 т виробів (травлення прутів) до 50 м^3 на 1 т (травлення оцинкованих труб). В середньому витрати стічних вод травильних цехів складає $3\div 3,5 \text{ м}^3$ на 1 т виробів, з яких близько 85 % – промивні стоки. Дана екологічна проблема належить до всіх великих міст України, в яких працюють сотні промислових підприємств машинобудівного профілю. Враховуючи, що загалом гальванічні та травильні цехи експлуатуються в

Україні приблизно на 4000 підприємств машинобудування, приладобудування, металообробки, чорної і кольорової металургії та інших галузей промисловості, відсутність на багатьох з них устаткування для знешкодження шкідливих відходів виробництва призводить до загострення екологічної проблеми практично в усіх регіонах України. Навіть на підприємствах, де існує система очищення стоків, вона, як правило, знаходиться на низькому рівні та не відповідає вимогам міжнародних стандартів [5-6, 54-59]. Таким чином, незважаючи на розроблення нових чи удосконалення старих технологічних процесів, приладів для регенерації розчинів та способів промивання деталей, питання очищення СВ потребує подальшого вирішення. Перед гальванічним виробництвом, постає одна з найскладніших проблем – розробити методи ефективного очищення відпрацьованих вод та утилізації відпрацьованих розчинів чи електролітів.

Одним з варіантів вирішення цієї проблеми є вторинне використання СВ, а саме – створення замкнених систем промислового водопостачання, що ґрунтуються на багаторазовому використанні очищених СВ, які відповідають вимогам якості технологічних вод.

Аналіз існуючих технологій очищення СВ гальванічних та травильних цехів показав, що незважаючи на різноманіття існуючих методів, найпоширенішим є реагентний. Однак його використання, у зв'язку з підвищенням вимог до скидання очищених СВ у міську каналізацію або у водні об'єкти, без додаткових методів очищення утруднено. Великі дози використовуваних осаджуваних реагентів призводить до збільшення сольового складу очищених СВ. Це призводить до необхідності подальшого очищення під час використання їх в системах оборотного водопостачання промислового підприємства.

Осади, які утворюються в результаті реагентного очищення СВ, являють собою пухкі й сильно обводнені шлами, які погано зневоднюються, що ускладнює та здорожує їх подальшу обробку і утилізацію [60].

Аналізуючи інші методи очищення стічних вод гальванічного виробництва, а саме іонообмінні та сорбційні, можна побачити їх переваги перед реагентними. Наприклад, при використанні високоактивних сорбентів (активоване вугілля, цеоліти) воду можна очищувати від забруднюючих речовин до практично нульових залишкових концентрацій. Значними перевагами методу є те, що сорбенти можуть витягувати речовини з води при будь-яких концентраціях, у тому числі й досить малих, коли інші методи очищення виявляються неефективними. За допомогою установки сорбційного очищення можна утилізувати зі стічних вод гальванічного виробництва до 98% кольорових металів [61].

Але, беручи до уваги високу вартість сорбентів, сорбцію слід застосовувати лише в тих випадках, коли необхідне дуже глибоке очищення стічної рідини, наприклад, при скиданні її у водойму на особливо охоронюваних ділянках або при спрямуванні її в систему промислового водопостачання безстічних підприємств.

У зв'язку із цим розробка і застосування нових технологічних методів, спрямованих на досягнення потрібного ефекту очищення, зменшення дози використовуваних реагентів і кількості осадів, що утворюються, є очевидним та необхідним.

Таким чином, удосконалення технології очищення СВ гальванічних виробництв – актуальна проблема.

В науково-технічній літературі описана значна кількість методів очищення СВ гальванічних виробництв, що утворюються під час проведення технологічних процесів, зв'язаних з промиванням деталей під час обробки технологічними розчинами та нанесенні гальванічних покриттів [33, 62-66].

Одним із перспективних напрямків тонкого очищення СВ є використання мембранної технології, що дозволяє створити економічно високоефективні та маловідходні процеси переробки водних і неводних розчинів. Мембранні методи обробки вод, у порівнянні із зазвичай живимими, мають ряд переваг, зокрема: універсальність процесу;

відсутність реагентів, що додатково вводяться, або вводяться в невеликих кількостях; істотне зменшення відходів, що полегшує їх утилізацію або захоронення; простота установок; низькі питомі енерговитрати [63-70].

Ефективне очищення розчинів від іонів ВМ – один з найбільш важливих і відповідальних етапів. З цією метою використовують багатоступеневу систему очищення. Одним із перспективних методів очищення є ультрафільтрація, нанофільтрація [70-77].

1. Ультрафільтрація (УФ) – це процес баромембранного розділення, а також концентрування та фракціонування розчинів високомолекулярних сполук [64-65]. Він відбувається за дії різниці тисків з обох боків мембрани, що складає $0,05 \div 0,5$ МПа. Залежно від цілей ультрафільтраційного процесу крізь мембрани проходять:

- розчинник і переважно (або тільки) низькомолекулярні сполуки (розділення високо- і низькомолекулярних сполук і концентрування високомолекулярних сполук);
- тільки розчинник (концентрування високомолекулярних сполук);
- розчинник і фракції високомолекулярних сполук з певними молекулярною масою чи розміром макромолекулярних клубків (фракціонування полімерних сполук).

УФ, на відміну від зворотного осмосу, застосовують для розділення систем, у яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника (води).

Ефективність ультрафільтраційного розділення речовин розчинів визначають за конкретним співвідношенням двох основних складових процесу – рівноважної та нерівноважної. Якщо внесок рівноважної складової, який виражається через коефіцієнт розподілу розчиненої речовини між мембраною і розчином, буде меншим, то за всіх інших однакових умов мембрана ліпше затримуватиме розчинену речовину. В разі УФ основний внесок у визначенні величини коефіцієнта розподілу належить стеричним обмеженням, зазвичай з урахуванням важливої ролі поверхневих

властивостей мембран (гідрофільності, заряду, хімічної природи функціональних груп тощо) [67, 71, 73].

Отже, виконання конкретного завдання ультрафільтраційного розділення часто полягає в компромісному рішенні: використання менш проникної мембрани, але такої, що має високий ступінь монодисперсності пор, певний заряд поверхні чи ступінь гідрофільності.

Основні параметри розділення – затримування та продуктивність – визначаються верхнім активним (селективним) шаром мембрани. Мала його товщина зумовлює низький гідродинамічний опір потокові фільтрату й високу проникність. Змінюючи колоїдно-хімічні властивості цього шару (пористість, гідрофільність, заряд поверхні тощо), можна додатково регулювати його затримування та проникність.

Ультрафільтраційні мембрани, як правило, мають малу гідрофільність або навіть гідрофобні.

Широкий діапазон розмірів пор у мембранах, які умовно поділяють на дрібно-, середньо- і великопористі, різноманітність матеріалів і методів формування ультрафільтраційних мембран як з полімерів, так і з неорганічних дисперсій, а також значна сфера їх використання у різних галузях людської діяльності вимагають створення стандартизованих методик оцінки їхньої порової структури та розділювальних властивостей [78-83].

Одними з найважливіших властивостей мембран є їхні механічні характеристики (міцність на розрив і стискування, відносне видовження), необхідні для забезпечення їхньої здатності витримувати високі тиски й, особливо неминучі на практиці гідравлічні удари без істотної зміни структури. Важлива також стійкість мембран до абразивного зношування в процесі експлуатації та регенерації мембран. Механічну міцність мембран забезпечує підстилаючий шар, який складає основний об'єм мембрани, має відносно великопористу структуру і досить малий гідродинамічний опір рідини, що протікає крізь мембрану [78, 80-83]. Отже, анізотропна структура

мембран забезпечує три основні властивості: високі значення проникності, затримування та міцності.

Дуже важливою характеристикою мембран є їхня хімічна стійкість, а саме: можливість експлуатації в широкому інтервалі рН, стійкість до дії окисників (озону, хлору), органічних розчинників, пластифікаторів, мастил, нафтопродуктів тощо. Усі перелічені хімічні властивості мембран дуже важливі для очищення СВ [78-84].

У разі довготривалої експлуатації полімерних мембран важлива також їхня біологічна стійкість, тобто здатність протистояти біодеструкції під впливом мікроорганізмів і продуктів їхньої життєдіяльності. Найменш біологічно стійкі мембрани на основі природних полімерів (целюлози, желатини).

Часткове розв'язання складної проблеми оптимізації більшості характеристик мембран – створення композиційних дво- і багатошарових мембран, у яких кожен із шарів виконує певну функцію і має для цього оптимальні властивості. Наприклад, на хімічно і термічно стійку, з високими механічними характеристиками пористу основу (підкладку) наносять тонкий або ультратонкий селективний шар, що має великі розділювальні характеристики. Таке хімічне або фізико-хімічне "збирання" багатошарових композиційних мембран найбільш перспективне з наукового і практичного поглядів для створення нового покоління зворотноосмотичних, ультрафільтраційних і нанофільтраційних мембран [63-64, 66-67, 84].

2. Нанофільтрація (НФ) – це баромембранний процес розділення речовин (за робочих тисків 1–2 МПа) з молекулярними масами до 300÷500 дальтон. У процесі НФ частково затримуються низькомолекулярні електроліти, (наприклад, натрій хлорид – на 40÷60 %, а солі з двозарядними іонами – на 80÷98 %) і практично повністю (98÷99,9 %) органічні сполуки (спирти, барвники, цукри, пестициди та ін.) [63-64, 66, 79, 81].

Нанофільтраційні мембрани і НФ в останні 5-10 років широко застосовують для обробки природних і стічних вод. Зокрема,

нанофільтрацією замінюють коагуляцію і фільтрування, зм'якшують воду. Так, у разі обробки солонуватих вод (загальний вміст розчинених речовин до 1000 мг/дм³) забарвленість води знижується на 96 %, вміст загального органічного вуглецю – на 84 %, затримування сульфатів досягає 96 % [80].

Крім водоочищення природних і стічних вод, НФ широко застосовують у харчовій (просвітлення соків, обробка пива, столових мінеральних вод та інших напоїв, молока і молочної сироватки тощо), фармацевтичній промисловостях та біотехнології [63, 67, 69, 86].

Існують також спеціальні способи попередньої обробки води, які дозволяють істотно збільшити ефективність очищення, досягти зручніший режим роботи мембранної установки. Прикладом такого підходу є метод комплексоутворення-ультрафільтрація (КУУФ). Суть методу полягає в тому, що в розчин вводять добавки, які утворюють водорозчинні комплексні сполуки з компонентами, що необхідно усунути. Це призводить до збільшення розмірів частинок, які утворюються, і дозволяє здійснювати розділення за участі великопористих мембран. Зконцентрований осад руйнують, і комплексоутворювач повертається на повторне використання.

На поверхні мембрани під час очищення СВ осаджуються тверді забруднення і колоїдних (гелеві) плівки; для їх видалення необхідно проводити регенерацію мембрани промиванням. Промивання проводять або після зменшення продуктивності установки на 10÷15%, або через певний часовий інтервал [63, 71, 77, 82, 85].

Основні компоненти миючих розчинів для полімерних мембран – неорганічні й органічні кислоти (хлоридна, фосфатна, сульфамінова, лимонна, щавелева), а також луги, органічні та неорганічні комплексоутворювачі. Сульфатну й нітратну кислоти не застосовують: нітратна кислота здатна руйнувати матеріал мембрани, а використання сульфатної кислоти сприяє утворенню осадів кальцій сульфату, усунути який без пошкодження мембрани практично неможливо [93].

Як правило, органічні кислоти – комплексоутворювачі для катіонів металів [63-64]. Допустима концентрація залежить від сили кислоти: у разі поліамідних мембран концентрація HCl не повинна перевищувати $0,2 \div 0,5$ %, слабкіших органічних кислот – $1 \div 2$ %.

У лужних сумішах найчастіше використовують їдкий натр або розчини фосфатів – тринатрійфосфат або триполіфосфат. У лужному середовищі кремнійвмісткі сполуки переходять у розчинні силікати, а у колоїдних, органічних і біологічних плівках послаблюється адсорбційна взаємодія з поверхнею. Ще один ефективний засіб – додавання в розчин ПАР.

Оптимальна температура промивання – біля 313 К, швидкість потоку повинна бути близька до максимальної для певного типу мембран. Критерієм закінчення промивання може слугувати стабілізація рН миючого розчину, але при цьому його значення не повинно відрізнятись від початкового більш ніж на $30 \div 40$ % [69,82].

Таким чином, мета нашої роботи дослідити і науково обґрунтувати вдосконалення технології очищення СВ від іонів важких металів у машинобудівній галузі мембранними методами. Це дозволить досягнути нормативних концентрацій шкідливих речовин в цих водах, зменшити об'єми осаду, який утворюється при очищенні СВ, з одночасним скороченням в очищених водах залишкових концентрацій іонів важких металів і дози реагентів, що використовуються.

Удосконалення існуючих технологій дозволить поліпшити екологічну безпеку навколишнього природного середовища, що призведе до покращання стану здоров'я людей та життєвої діяльності екосистем.

Тому, одним із перспективних напрямків зменшення у цих водах концентрації іонів важких металів – додавання до розчинів травлення органічних добавок певної природи, що здатні зменшувати швидкість розтравлення металу підкладки під час очищення виробів [12, 14, 71, 87].

Ефективність органічних інгібіторів значно підсилиться, якщо їх молекули будуть здатні утворювати комплекси з іонами важких металів протравленої основи.

Відповідно комплексоутворення здатне впливати на окислювально-відновлювальний потенціал системи, що призведе до зміни характеристик поверхні металу. Зв'язування іонів ВМ у комплекси з розчиненими органічними речовинами або їх адсорбція на поверхні металу буде основною причиною малого вмісту «вільних» іонів як однієї з найбільш токсичних форм [12, 14, 87-89].

Тобто, очищення СВ на досконалих очисних спорудах з використанням передових технологій дасть змогу повторного неодноразового їх використання. Проте необхідно зважати на особливості промислових викидів: розчинність органічних речовин, що призводить до зменшення кількості розчиненого кисню у воді та появи запаху, забарвлення та мутності води; присутність токсичних матеріалів, іонів ВМ, ПАВ, що спричиняють ціноутворення; кислот і основ, що вимагають повної нейтралізації; нафтопродуктів і ін.; термічне забруднення, що зменшує кількість розчинного кисню [60, 66, 77, 82, 90-91].

1.4. Висновки за розділом 1

Як видно з огляду літератури, вирішення такої задачі дозволить значно скоротити викиди та скиди забруднюючих речовин у навколишнє природне середовище. Впровадження таких розробок дасть значний екологічний та економічний ефект.

Для кожного конкретного виробництва необхідно, як правило науковим шляхом, підбирати інгібітори в розчини кислотного травлення металевих конструкцій. Це дозволить підвищити екологічну безпеку технологічних процесів травлення металів та забезпечити необхідну екологічну, технологічну та економічну ефективність його проведення, що призведе до зменшення антропогенного навантаження на довкілля.

РОЗДІЛ 2.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Обґрунтування вибору напрямку досліджень

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 [5, 12, 14, 82].

Промивні води і відпрацьовані розчини утворюють стічні води, які містять всі компоненти, що входять в склад травильних ванн. Стічні води після очищення за існуючими правилами і законами до досягнення гранично-допустимих концентрацій шкідливих речовин, яких згідно технічній документації нараховується біля 20 (в дійсності їх більше), попадають в ґрунти і природні водоймища. Тверді шлами, що утворюються під час очищення стічних вод, в більшості випадків захоронюються у відвали, від чого їх шкідливий вплив на ґрунти і природні води не зменшується. 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 [5].

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÷30 г міді, заліза, нікелю тощо. Тоді як гранично-допустима концентрація цих металів в промивних водах складає від 0,006-ти до 0,015-ти г/дм³.

Сучасне традиційне гальванічне виробництво у всьому світі займає по екологічній небезпеці друге місце після експлуатації автомобілів [31-33].

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 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 по мірі 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. Так як відомо, що речовини, які містять у своєму складі такі атоми, повинні володіти хорошими адсорбуючими властивостями. Обрані речовини нетоксичні, дешеві та доступні.

2.1. Об'єкти дослідження

Для формування наукових основ удосконалення екологічної безпеки технологічних процесів обробки поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів досліджено:

- розчини травлення поверхні вуглецевих сталей Ст10, Ст3 та полірування міді і її сплавів;
- інгібіторну та диспергуючу дію органічних компонентів, які мають у складі молекули аміно- або тіогрупи, на зменшення швидкості розчинення поверхні досліджуваних металів;
- особливості процесів травлення поверхні сталей Ст10, Ст3 та полірування міді МЗС і латуней Л80 та ЛМц58-2 задля покращення екологічної безпеки навколишнього природного середовища;
- очищення стічних вод, що забруднені іонами Феруму та Купруму, баромембранними методами.

Результати аналізу літературних даних використано для прогнозу природи інгібіторних добавок та їх пошуку, вивченню можливості утворення тіосемікарбазиду з іонами Феруму та Купруму комплексних сполук, підбору методів очищення утворених відпрацьованих розчинів.

Експериментальним шляхом підшукували органічні доданки до робочих розчинів такого складу:

- розчин травлення поверхні сталей Ст10, Ст3 складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)	– 200;
Нітратна кислота ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$)	– 120;
Інгібітор 1-ої групи	– до 10;
Інгібітор 2-ої групи	– до 2,0;
Дистильована вода	– до 1 дм ³ .

- розчин полірування міді та її сплавів складу (г/дм³):

Фосфатна кислота ($\rho = 1,834$)	– 275;
Оцтова кислота ($\rho = 1,049$)	– 125;
Нітратна кислота ($\rho = 1,340$)	– 100;
Інгібітор	– до 0,2;
Дистильована вода	– до 1 дм ³ .

Враховано, що інгібітори розчинення металів – це органічні речовини, які стійкі у кислому середовищі, є продуктом промислового синтезу, мають у складі молекули аміно- або тіогрупи, що дозволяє прогнозувати ефективну інгібуючу дію [12, 14, 92]. Нами обрані:

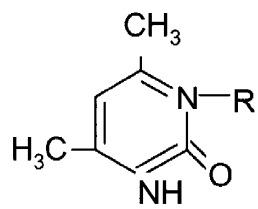
- $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ – сульфосаліцилова кислота;

- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ – сульфанілова кислота;

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ – бензолсульфо кислота;

- сечовина та її похідні, молекули яких мають лінійну будову, загальної формули I): H_2NCONHR , де $\text{R}=\text{H}$; COCH_3 ; або загальної формули (II): $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_2\text{HOR}$, де $\text{R}=\text{H}$; COCH_3 ;

- циклічні похідних сечовини загальної формули:



- семикарбазид і його похідні загальної формули: $\text{H}_2\text{NXCXNHNH}_2$, де $\text{X}=\text{O}$ або S ;

- $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ – тіосечовина;

- $\text{H}_2\text{N-CS-CH}_3$ – тіоацетамід;

- $\text{H}_2\text{N-CS-CS-NH}_2$ – рубіановоднева кислота;
- $\text{H}_2\text{N-NH-CS-NH}_2$ – тіосемікарбазид;
- $\text{H}_2\text{N-NH-CS-NH-C}_6\text{H}_5$ – фенілтіосемікарбазид;
- $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH-CS-NH}_2$ – гідрозодитіокарбамід.

Клас небезпеки і гранично-допустимі концентрації досліджуваних речовин подані у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. – Значення ГДК забруднюючих речовин атмосферного повітря та їхній клас небезпеки [5, 93,]

Речовина	ГДК, мг/м ³	Клас небезпеки
Кислота хлоридна	1,0	II
Кислота нітратна	2,0	III
Кислота фосфатна	1,0	II
Кислота оцтова	5,0	III
Кислота сульфосаліцилова	10,0	IV
Сечовина	10,0	IV
Ацетилсечовина	10,0	IV
Піримідин	10,0	IV
Тіосемікарбазид	10,0	IV
Залізо	0,3	II
Мідь	1,0 (0,1 – в країнах Євросоюзу)	II
Нітроген оксиди	0,085	I
	(за новими даними 0,2)	II

Для дослідження використовували:

- зразки сталі марки: Ст10 (сталь для глибокої витяжки, нечутлива до перегріву, добре зварюється, вміст карбону в інтервалі $0,07 \div 0,14$ %) і Ст3 (пластична сталь, легко зварюється, вміст карбону до $0,22$ %, сульфуру до $0,05$ %, фосфору до $0,04$ %) [100-101]. Розмір зразків 5×10 см (сумарна площа зразка 100 см^2).

- зразки міді МЗС ($\text{Cu} \geq 99,5$ %); латуні Л80 ($\text{Cu} 84 \div 86$ %; Zn залишок); латуні ЛМц58-2 ($\text{Cu} 57 \div 60$ %; $\text{Mn} 1 \div 2$ %; Zn залишок) [100-101] розміром 5×10 см (сумарна площа зразка 100 см^2).

Відповідно до технічних вимог очищення поверхні металевих конструкцій (на 1 см^2 поверхні зразка необхідно $8 \div 10$ мл розчину), зразки сталі, міді та латуней оброблялися у склянці ємністю 1000 мл. Перед експериментом зразки знежирювали 10 % розчином натрій карбонату. Дослідження проводили за температури 293 ± 2 К впродовж 5 хвилин (для вуглецевих сталей) і 30 секунд (для міді та її сплавів). Після обробки зразки промивали 10 % розчином Na_2CO_3 і висушували за температури 378 К.

Визначено питому поверхню досліджуваних порошоків: сталі Ст10 ($S_{\text{пит.}} = 0,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$); заліза ($S_{\text{пит.}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$); ферум(II) оксиду ($S_{\text{пит.}} = 1,922 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$); ферум(III) оксиду ($S_{\text{пит.}} = 6,131 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$); продуктів корозії сталі ($S_{\text{пит.}} = 0,79 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$), міді ($S_{\text{пит.}} = 1,8 \text{ м}^2/\text{г}$), латуні Л80 ($S_{\text{пит.}} = 0,88 \text{ м}^2/\text{г}$), латуні ЛМц58-2 ($S_{\text{пит.}} = 0,9 \text{ м}^2/\text{г}$).

2.2. Методи дослідження

Для отримання необхідної інформації про вплив досліджуваних інгібіторів на екологічні та технологічні характеристики травлення вуглецевих сталей та полірування міді і її сплавів, а також для визначення особливостей дії органічних інгібіторів в роботі використано ряд методик дослідження.

Екологічні характеристики – питомі викиди нітроген оксидів та об'єми відпрацьованих розчинів, що утворюються під час проведення технологічної обробки поверхні вуглецевих сталей та міді і її сплавів; концентрація іонів металів у відпрацьованих розчинах; швидкість розчинення металу. Технологічні – якість обробки поверхні металу; втрата маси зразком; швидкість розчинення металу.

2.2.1. Методика визначення швидкості розчинення металу у робочому розчині травлення або полірування

Головним технологічним параметром травлення та полірування, який безпосередньо зв'язаний з екологічними характеристиками проведення процесу, та характеризує ефективність дії запропонованих речовин є швидкість розчинення поверхні металу у вихідному розчині та у розчині запропонованого складу. Вказаний параметр визначали за зміною маси зразка:

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

де m_1 і m_2 – маса зразка сталі або міді відповідно до і після обробки в розчині травлення, мг.

Розраховували товщину шару розчиненого металу:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S},$$

де Δm – зміна маси зразка сталі або міді, мг; ρ – густина металу, мг/см³; S – площа поверхні металу, см²; d – товщина шару розчиненого металу, см.

Для одержання достовірних результатів зміна маси зразка визначалася як середньоарифметична величина за результатами двох серій експериментів, по три зразки в кожній. Крайні значення (максимальне і мінімальне) відкидалися.

Швидкість розчинення поверхні металу визначали за формулою:

$$W_c = \Delta m / (S \times t),$$

де Δm – зміна маси зразка сталі або міді, г; t – час проведення процесу (години); S – площа поверхні металу, m^2 (в нашому випадку 100 cm^2); W_c – швидкість розчинення поверхні металу, $г/м^2 \cdot год$.

2.2.2. Визначення питомої кількості нітроген оксидів, що утворюється у процесі технологічної обробки сталей Ст10, Ст3 та міді і її сплавів

Схема установки для визначення концентрації нітроген оксидів представлена на рисунку 2.1.

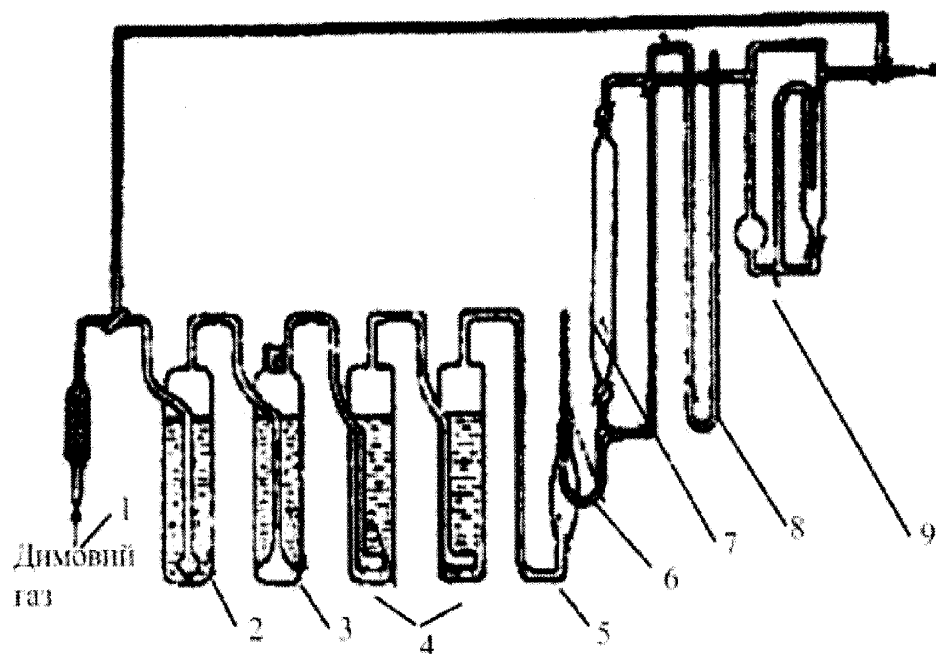


Рисунок 2.1. – Схема установки для визначення нітроген оксидів у димових газах

1 – фільтр; 2 – промивний резервуар із розчином KOH; 3 – поглинаюча ємність із CaCl_2 ; 4 – ємність із окислювачем KMnO_4 ; 5 – пастка; 6 – термометр; 7 – газова піпетка; 8 – манометр; 9 – реометр.

Газ, що відбирається із газоходу, пропускається через фільтр із скловати 1 для затримання твердих частинок і поглинаючу ємність із хлористим кальцієм 3 для поглинання водяних парів. У випадку газів з високим вмістом сірчистого ангідриду (при вмісті Сульфуру в паливі понад 2 %) газ пропускається через промивний резервуар (склянка Дрекслея) 2 з 20 %-ним розчином калію гідроксид.

Далі гази проходять через спеціальні ємності з вбудованим елементом 4, у які вводиться барвник (2 %-ний розчин перманганату калію + 15 %-ний розчин ортофосфорної кислоти). Для обраних розмірів ємність 4 оптимальна витрата аналізованих газів, що забезпечує повне протікання реакції окислювання нітроген оксидів до нітроген діоксидів дорівнює $0,1 \div 0,3$ л/хв. Підтримка зазначеної витрати забезпечується за реометром 9. Окислений газ через пастку 5 надходить в газову мірну піпетку 7, ємністю $50 \div 100$ мл. У піпетку 7 з відібраною пробєю після її відключення від системи вводять реактив Грісса ($10 \div 15$ мл). Визначення оптичної щільності забарвленого розчину виконують на фотоелектроколориметрі із зеленим світлофільтром при довжині хвилі 520 нм після повного забарвлення (через 20 хв). Тривалість визначення, включаючи операцію відбору проби, складає $20 \div 30$ хв. Під час роботи з реактивом Грісса необхідно мати на увазі, що забарвлення з часом підсилюється, тому визначення оптичної щільності варто робити через визначені проміжки часу. Після початку реакції посилення ступеня забарвлення розчину спостерігається протягом 20 хв і залишається постійним протягом 24 год.

Для отримання відтворення результатів необхідно, щоб в аналізованому газі не були присутні високі концентрації сильних газоподібних окислювачів і відновників, що може бути досягнуто введенням у схему добору спеціальних поглиначів, що дуже незначно занижують

результати аналізу, поглинаючи частково з газу нітроген діоксид. В газі утримується не більше 3÷5 % нітроген діоксиду, тому цим можна знехтувати.

Викид NO_x в атмосферу обчислювали за формулою:

$$A = C \cdot W,$$

де A – викид речовини (мг/с), C – її виміряна концентрація на виході з джерела забруднення атмосфери (мг/м^3), W – швидкість викиду газоповітряної суміші (об'ємний розхід) з джерела забруднення атмосфери ($\text{м}^3/\text{с}$ – береться з паспортних даних джерела, або з методики (якщо воно неорганізоване)).

2.2.3. Розрахунок рівня забруднення в приземному шарі атмосфери нітроген оксидами із застосуванням програмної системи ЕОЛ

Оцінка впливу викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря на межі санітарно-захисної зони СЗЗ виконується згідно вимогам ОНД-86, за наслідками розрахунку рівня забруднення атмосферного повітря, за програмним комплексом ЕОЛ.

Оцінка впливу викидів забруднюючих речовин виконується за величиною г/с викиду від джерел викидів на існуюче положення, з урахуванням фізико-географічних і кліматичних умов місцевості, розташування промислового майданчика щодо житлової забудови і зони відпочинку міста, з урахуванням рівня забруднення повітря в приземному шарі атмосфери забруднюючими речовинами на межі СЗЗ і ефекту сумачії забруднюючих речовин.

Розрахунок рівня забруднення в приземному шарі атмосфери виконується із застосуванням програмної системи ЕОЛ, рекомендованою до використання Міністерством охорони навколишнього природного середовища і ядерної безпеки України від 15.05.96 р.

Програма “ЕОЛ”, розроблена КБСП “ТОПАЗ”, призначена для розрахунку рівня забруднення атмосфери з метою оцінки впливу шкідливих

промислових викидів проєктованих, діючих і таких, що реконструюються підприємств на забруднення приземного шару атмосфери.

Розрахункові модулі програмної системи реалізують “Методику розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що містяться у викидах підприємства ОНД-86”.

Програма дозволяє розраховувати поле забруднень для точкової моделі джерела викиду шкідливих речовин з круглим і прямокутним гирлом труби, лінійної моделі, двох моделей площадкового джерела. Програма дозволяє при оцінці впливу проєктованих підприємств, що реконструюються, на забруднення атмосфери проводити розрахунок з урахуванням фонових (що існують) концентрацій.

В програмі “ЕОЛ” передбачені:

- графічна інтерпретація результатів розрахунку представлених у вигляді карт розсіювання, з можливістю зміни масштабу карти розсіювання речовин в атмосфері, побудови межі СЗЗ, вибору крапки для визначення величини концентрації, в частках ГДК, і отримання друкарських копій;
- модуль генерації, перегляду і друку результатів розрахунку у формі табличних документів;
- механізм створення на зовнішньому носіїві інформаційних файлів.

Автоматизована система розрахунку забруднення атмосфери “ЕОЛ” розроблена для персональних ЕОМ типу ІВМ РС і сумісних з ними.

Нормативний розмір межі санітарно-захисної зони визначається від крайніх джерел викидів промислового майданчика підприємства, відповідно до вимог нормативної літератури “Державні, де діють, санітарні правила планування та забудови населених пунктів”, затверджених наказом Мінохоронздоров'я України Q173 від 19.07.1996г.

2.2.4. Методика визначення продуктивності робочих розчинів травлення та питомого об'єму відпрацьованих рідин

Для хімічного травлення поверхні вуглецевих сталей Ст10 і Ст3 та міді і її сплавів використовували розчини таких складів:

- розчин травлення поверхні сталей Ст10, Ст3 складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho = 1,19$ г/см³) – 200;

Нітратна кислота ($\rho = 1,34$ г/см³) – 120;

Інгібітор 1-ої групи – до 10;

Інгібітор 2-ої групи – до 2,0;

Дистильована вода – до 1 дм³.

- розчин полірування міді та її сплавів складу (г/дм³):

Фосфатна кислота ($\rho = 1,834$) – 275;

Оцтова кислота ($\rho = 1,049$) – 125;

Нітратна кислота ($\rho = 1,340$) – 100;

Інгібітор – до 0,2;

Дистильована вода – до 1 дм³.

Продуктивність розчинів хімічного травлення поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів оцінювали визначаючи площу поверхні металу, яку можна якісно і швидко обробити одиницею об'єму робочого розчину. Згідно з нашими дослідженнями, розчин втрачає експлуатаційні характеристики після досягнення концентрації іонів Феруму (III) – 60 г/дм³, а Купруму (II) – 35 г/дм³.

Питомий об'єм відпрацьованого розчину визначали як об'єм стічної води, який утворився після обробки одиниці поверхні металу виробу. Цю величину визначали експериментально; для цього використовували зразки вуглецевих сталей Ст10, Ст3 та міді і її сплавів, які покриті продуктами корозії.

2.2.5. Методика визначення адсорбції органічних речовин на поверхні частинок металів та продуктах їх корозії

В роботі вивчали адсорбцію сульфосаліцилової кислоти, сечовини, ацетилсечовини, піримідону, тіосемікарбазиду на поверхні вуглецевих сталей Ст10, Ст3 та продуктах їх корозії. А також адсорбцію тіосемікарбазиду та тіосечовини на поверхні міді і її сплавів та продуктах їх корозії.

Для вивчення адсорбційної дії обраних речовин на поверхні металу та продуктах їх корозії використовували інтерферометр ЛІР-2. Вихідну та кінцеву концентрації добавок визначали за зміною інтерфераційного коефіцієнта приладу до і після контакту адсорбенту з розчином добавки.

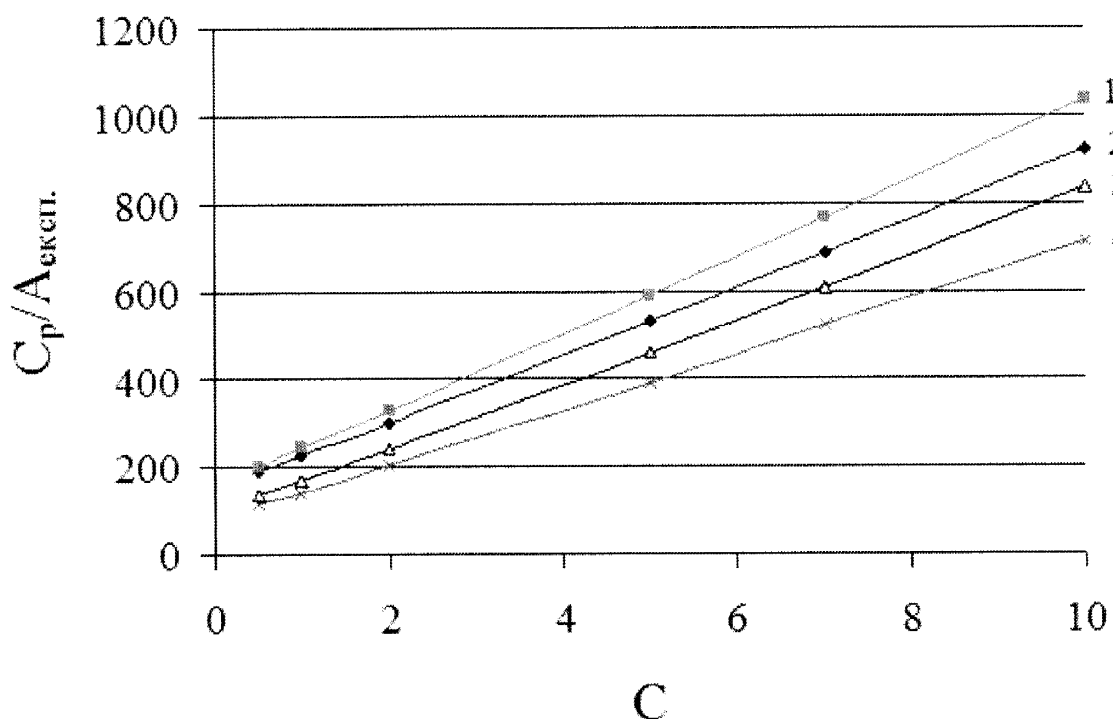
З метою визначення зміни концентрації досліджуваних органічних інгібіторів під час експерименту попередньо будували калібрувальний графік залежності інтерфераційного коефіцієнта від фіксованої концентрації досліджуваних речовин.

Величину адсорбції пропонованих речовин–добавок порошками заліза, вуглецевої сталі Ст10, ферум(III) оксиду і ферум(II) оксиду визначали за формулою:

$$A_{\text{експ.}} = \Delta C \cdot V / m,$$

де ΔC – зміна концентрації добавки в розчині до і після адсорбції, г/дм³; V – об'єм розчину, з якого відбувалася адсорбція, дм³; m – маса адсорбента, г; $A_{\text{експ.}}$ – значення адсорбції, г/г.

За результатами розрахунків будували графіки залежності $C_p/A_{\text{експ.}} - C_p$.
Наприклад,



1 – Ст10, 2 – Fe, 3 – Fe₂O₃, 4 – FeO

Рисунок 2.2 – Залежність $C_p/A_{\text{експ.}}$ – C для сечовини.

Для визначення значень A_L і C_p/A_L рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_L} = \frac{1}{A_{\infty}} \cdot C_p + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (\text{лінійна форма});$$

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p} \quad (\text{вихідна форма})$$

за експериментальними даними обчислювали коефіцієнти рівнянь:

$$y = N \cdot x + V,$$

$$\text{де } y = \frac{C_p}{A_L}; \quad x = C_p; \quad N = \frac{1}{A_{\infty}}; \quad V = \frac{1}{A_{\infty} K}.$$

2.2.6. Методика визначення питомої поверхні складу зразків

Питому поверхню порошоків-зразків визначали шляхом проведення седиментаційного аналізу.

Основою седиментаційного аналізу дисперсних систем у гравітаційному полі є залежність швидкості осідання частинок дисперсної фази, під дією сил тяжіння, від фізико-хімічних характеристик частинок і

дисперсійного середовища. Мета дисперсійного аналізу – побудова кривих розподілу, які дозволяють установити фракційний склад системи.

Аналіз седиментаційних кривих дозволив знайти кількісні характеристики, які дають інформацію про гранулометричний склад суспензії – максимальний, мінімальний та найбільш імовірний радіуси частинок. Розміри частинок визначали за рівнянням:

$$r = \sqrt{(9\eta H) / 2g(\rho - \rho_0)t} = k\sqrt{H/t}$$

де η – в'язкість середовища, Па·с; ρ – густина досліджуваного порошку, кг/м³; ρ_0 – густина середовища, кг/м³; $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ – прискорення земного тяжіння; H – відстань від поверхні суспензії до чашки, м; r – розмір частинок, мкм.

Отримавши значення розмірів частинок досліджуваних порошків заліза, вуглецевої сталі, ферум(III) оксиду, ферум(II) оксиду, міді та її сплавів було розраховано їхню питому поверхню за формулою:

$$S_{\text{п.п.}} = \frac{3m}{r \cdot \rho},$$

де m – сумарна маса частинок, кг; r – розмір частинок, мкм; ρ – густина металу, кг/м³; $S_{\text{п.п.}}$ – питома поверхня досліджуваного порошку, м²/г.

2.2.7. Методика визначення ефективності полірування поверхні міді та її сплавів

Якість поверхні зразків міді та латуні після проведення полірування та ефективність процесу визначали за зміною блиску (здатності відбивати випромінювання) поверхні до і після проведення процесу. Дослідження проводили за допомогою приладу «Блескомер фотоэлектрический ФБ-2». Залежно від ступеня блиску чи однорідності поверхні змінюється інтенсивність світла, яка відбивається від них, що призводить до зміни фотоструму.

2.2.8. Методика визначення заряду частинок ферум оксидів у водному середовищі

Електрокінетичний потенціал дисперсій визначали методом мікроелектрофорезу. Досліди проводили з частинками та мікроагрегатами, які мали приблизно сферичну форму й розміри порядку 2÷5 мкм. Кожне значення електрофоретичної швидкості визначали з серії вимірювань (25÷30 вимірів). Електрокінетичний потенціал (ζ) розраховували за формулою Смолюховського:

$$\xi = \frac{4\pi\eta v}{\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{I}{\kappa S} \right)},$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; v – лінійна швидкість частинок, м/с; ϵ – діелектрична проникність, 81; ϵ_0 – електрична стала, $8,85 \cdot 10^{-12}$; I – сила струму, 0,02 А; κ – питома електропровідність дисперсійного середовища $0,224 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; S – площа поперечного перерізу комірки, $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$; ξ – електрокінетичний потенціал, мВ.

Частинки пересувалися на відстані $0,38 \cdot 10^{-3}$ м за певний час, який виміряли, а потім за формулою Смолюховського визначали електрокінетичний потенціал порошків ферум(II) оксид, ферум(III) оксид, продуктів корозії сталі Ст10 від різних концентрацій пропонованих нами речовин та їх сумішей. Вихідні дані вимірювань та обчислених значень електрокінетичного потенціалу досліджуваних порошків подано у додатку 3.

2.2.9. Методика визначення седиментаційної та агрегативної стійкості гідросуспензій ферум оксидів

Седиментаційну стійкість гідросуспензій характеризували за допомогою коефіцієнта седиментаційної стійкості (K), який визначали як тангенс кута нахилу залежності зміни оптичної густини (ΔD) від концентрації твердої фази (C). Концентрацію твердої фази задавали як початкову умову експерименту. Дослідження проводили за допомогою фотоелектричного

колориметра КФК–2. Значення К розраховували як середнє арифметичне.

2.2.10. Методика визначення інтенсивності міжчастинної взаємодії в гідросуспезіях

Критерієм зміни інтенсивності міжчастинних взаємодій служив ефективний коефіцієнт налипання ($K_{\text{эф.}}$), який визначали як тангенс кута нахилу залежності зміни концентрації дрібної фракції від концентрації великої:

$$K_{\text{эф.}} = \Delta X / M_0,$$

де ΔX – зміна концентрації дрібної фази (за рахунок процесів агрегації); M_0 – концентрація великої фракції г/м³.

2.2.11. Електрохімічне дослідження ефективності інгібіторів кислотної корозії

Анодні і катодні поляризаційні криві знімалися на установці, основна частина якої – корозійний елемент, що складається з двох однакових електродів (сталі Ст10), які поміщені в комірку. Досліджувані електроди поляризувалися після 30-хвилинної витримки в розчині. Обидва електроди корозійної пари послідовно замкнуті на змінний опір і мікроамперметр. В процесі роботи корозійної пари потенціали електродів вимірювали з допомогою джерела живлення ЛІПС-35. В якості корозійного середовища служили розчини запропонованих складів кислотного травлення сталей Ст10 і Ст3.

Для зняття поляризаційних кривих задавали величину струму 0,25 мкА кожних дві хвилини. При цьому вимірювали потенціали (E_a та E_k) катодної і анодної поляризаційних кривих. Дослідження завершували, коли величини E_a та E_k зрівнювалися ($E_a = E_k$). Час між певними заданими величинами встановлювали попередньо на цій же установці (задавали певну силу струму і витримували її до тих пір поки потенціал не набуде стабільного значення).

Ефективність захисної дії інгібіторів оцінювали за інгібуючим ефектом γ або ступенем захисту Z .

Інгібуючий ефект характеризує, у скільки разів інгібітор уповільнює швидкість корозії, й обчислюється за формулою:

$$\gamma = \frac{\rho_0}{\rho},$$

де ρ і ρ_0 – швидкості корозії у присутності інгібітору і без нього; γ – інгібуючий ефект, безрозмірна величина.

Ступінь захисту характеризує повноту гальмування процесів корозії й обчислюється в %:

$$z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100\%,$$

де ρ і ρ_0 – швидкості корозії у присутності інгібітору і без нього; γ – інгібуючий ефект, безрозмірна величина.

Для розрахунку теоретичного струмового показника через показник зміни маси металу W_c використано формулу:

$$i_c = z \cdot 2,68 \cdot 10^{-3} \cdot W_c / M,$$

де z – валентність іонів, що утворюються під час корозії; M – молекулярна маса, г/моль; W_c – зміна маси металу, г/м²·год i_c – струмовий показник корозії А/дм².

Вплив вибраних інгібіторів на ефективність очищення утворених відпрацьованих рідин від іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} оцінювали за допомогою таких методик:

2.2.12. Методика визначення складу комплексів, що утворюються та їх константи нестійкості

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 висновок 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 – загальне число формульних одиниць електроліту.

2.2.13. Методика баромембранного очищення відпрацьованих розчинів

У дослідах використано мембрани „Владипор” (виробництво ЗАТ „Полимерсинтез”, м. Володимир, Росія):

1. Композитна мембрана ультрафільтраційна на основі ароматичного полісульфонаміду «Сульфон-4Г» марки УПМ-20:

– призначення: для концентрування й очищення ферментних розчинів, молочної сировини, біологічно активних речовин, вірусів, препаратів крові тощо; для комплектування спеціальних установок ультрафільтрації;

– технологічні особливості: підвищена термостійкість і агресивностійкість; нетоксичність; вибухобезпечність;

– умови експлуатації: робочий діапазон рН – від 2 до 12; максимальна температура по воді 373 К; робочий тиск 0,1 МПа.

2. Композитна нанофільтраційна полімерна мембрана на поліамідній підкладці марки ОПМН-П:

– призначення: для відокремлення органічних речовин від солей з полівалентними аніонами, від моновалентних солей у водних розчинах; для

пом'якшення води; для концентрування й очищення сольових розчинів; для очищення і концентрування харчової та біологічної сировини; для комплектації побутових мембранних опріснювачів і отримання питної води високої якості;

– технологічні особливості: підвищена термостійкість; нетоксичність; безпечність у роботі;

– умови експлуатації: робочий діапазон рН – від 2 до 11; максимальна температура по воді 318 К; робочий тиск 1,6 МПа.

Визначення робочих характеристик мембран здійснювали у лабораторній комірці непротічного типу з мішалкою (рис. 2.2.), число Рейнольдса $Re = 7100$. Досліди проводили за 293 К.

Перед вимірюваннями мембрани опресовували („усаджували”) під тиском 2,5 МПа до досягнення постійних значень питомої продуктивності по дистильованій воді.

Питому продуктивність розраховували за формулою:

$$J_v = \frac{V}{S \cdot \tau} \quad (2.2.1)$$

де V – об'єм пермеату, мл; S – площа геометричної поверхні мембрани, см^2 ; τ – час фільтрування, с; J_v – питома продуктивність мембрани, $\text{мл}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

Коефіцієнт затримування розраховували за формулою:

$$R = \frac{C_{\text{вих.}} - C_{\text{перм.}}}{C_{\text{вих.}}} \cdot 100\% \quad (2.2.2)$$

де $C_{\text{вих.}}$ і $C_{\text{перм.}}$ – концентрація домішки у вихідному розчині і пермеаті відповідно, $\text{мг}/\text{дм}^3$; R – коефіцієнт затримування домішок на поверхні мембрани, %.

Під час очищення стічних вод важливим є визначення початкової та кінцевої концентрації домішок.

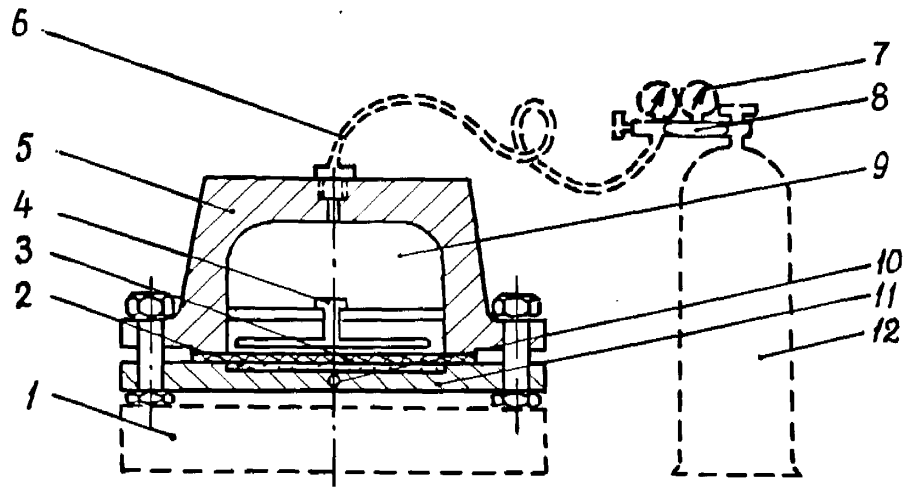


Рисунок 2.3. – Схема непротічної баромембранної комірки

1 – магнітна мішалка; 2 – пориста підкладка; 3 – мембрана; 4 – перемішуючий пристрій; 5 – корпус; 6 – газопідвідна трубка; 7 – манометр; 8 – вентиль для регулювання тиску; 9 – камера високого тиску; 10 – вихід пермеату; 11 – камера низького тиску; 12 – балон зі стисненим азотом

Концентрацію іонів визначали титриметричним методом.

2.2.14. Титриметричний аналіз

Визначення концентрації іонів купрум(II) проводили так:

Вносили у конічну колбу для титрування 10 мл досліджуваного розчину, додавали 50 мл дистильованої води і 5 мл аміачного буферного розчину для створення $pH = 7$ та 10 мг індикатора мурексиду. Досліджувана проба набувала жовтого забарвлення. Титрували 0,01н розчином трилону Б до появи стійкого рожевого забарвлення.

Визначення концентрації іонів ферум(III) проводили за $pH = 2 \div 3$ двома способами:

1. Вносили у конічну колбу для титрування 10 мл досліджуваного розчину, додавали 50 мл дистильованої води і 10 мг сульфосаліцилової кислоти. Досліджувана проба набувала фіолетового забарвлення. Титрували 0,01н розчином трилону Б до появи жовтого забарвлення.

2. Вливали у конічну колбу для титрування 10 мл досліджуваного розчину, додавали 50 мл дистильованої води і 10 мг калію роданіду для створення $pH=2\div 3$. Досліджувана проба набувала червоного забарвлення. Титрували 0,01н розчином трилону Б до появи жовтого забарвлення.

Для розрахунку концентрації (С) іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} в розчині використовували формулу:

$$C_n = \frac{10^3 \cdot V \cdot T}{v},$$

де V – об'єм 0,1н розчину трилона Б, витраченого на титрування, cm^3 ;

T – титр 0,1н розчину трилона Б по $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (або $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), kg/cm^3 ;

v – об'єм розчину, взятого для аналізу, cm^3 .

Титр (Т) трилона Б по $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (або $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) визначали згідно формули:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000},$$

де N – нормальність трилона Б; E – еквівалент $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (або $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

$$C_m = k \cdot C_n,$$

де k – валентність металу (в даному випадку для Феруму валентність III, а для Купруму – II).

2.3 Математична обробка результатів експериментів

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$;
- знаходили одиничне відхилення $\Delta X_i = X_i - \bar{X}$;
- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$;
- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;

- по формулі $S_n = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n-1)}$ розраховували середню квадратичну помилку;
- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}};$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента t_{α}^n для заданих n та α ;
- похибку результатів вимірювання знаходили по залежності

$$\Delta X = E_{\alpha} = t_{\alpha}^n S_{\bar{x}};$$

- знаходили відносну похибку $E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} 100\%$;
- кінцевий результат записували у вигляді $\bar{X} \pm \Delta X$;
- по оброблених результатах будували криві.

Значення похибок та відносних похибок для всіх кривих зведені в додатку 2.

РОЗДІЛ 3.

ЗМЕНШЕННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ПІД ЧАС ТРАВЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

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.

Найбільш поширені процеси технологічної обробки поверхні металів – травлення та очищення поверхні сталей і полірування кольорових металів (в першу чергу вуглецевих сталей, міді та її сплавів). На процеси припадає значна частка забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферне повітря та скидаються у природні водойми. Це зумовлює необхідність пошуку шляхів поліпшення екологічної безпеки їх проведення задля зменшення техногенного забруднення довкілля.

Поліпшення екологічної безпеки технологічних операцій не повинно призводити до погіршення якості обробки поверхні металу або зниження продуктивності процесу. Тому необхідно підібрати такий склад розчинів, використання яких дозволить поліпшити екологічні і технологічні параметри процесу.

Вплив обраних речовин на характеристики проведення процесу технологічної обробки поверхні металу контролювали за двома групами показників:

А. Екологічними:

- питомі викиди нітроген оксидів у атмосферу;
- концентрація іонів металів у відпрацьованих розчинах;
- питомі об'єми відпрацьованих розчинів;

- швидкість розчинення металу.

Б. Технологічними:

- якість обробки поверхні;

- втрата маси зразком;

- швидкість розчинення металу.

3.1. Вплив Нітроген- й Сульфурвмісних сполук на екологічні та технологічні параметри процесу травлення вуглецевих сталей

3.1.1. Вплив сечовини та її похідних

Відомо [12, 14], що застосовувані розчини травлення поверхні вуглецевих сталей – це суміш кислот, найчастіше хлоридної та нітратної; остання – сильний окисник, що зумовило ряд вимог до інгібіторів. Як було раніше показано [12, 14, 94-95], один із шляхів підвищення ефективності дії інгібіторів – створення композицій з двох чи більше індивідуальних речовин. Варіюванням кількостями і природою компонентів суміші можна значно збільшити захисні властивості органічних інгібіторів та розширити сферу їх застосування. Ефекти взаємного впливу компонентів щодо захисної дії суміші призведуть до підвищення екологічних та технологічних показників розчинів технологічної обробки поверхні металів. Це зумовило необхідність проведення пошуку комбінацію органічних речовин, здатних ефективно запобігти розчиненню металу задля зменшення утворення викидів та скидів забруднюючих речовин в довкілля.

В роботі досліджено композицію речовин для зменшення розчинення поверхні металів, що містить два інгібітори:

– Інгібітори 1-ої групи – бензолсульфокислота, сульфосаліцилова та сульфанілова кислоти;

– Інгібітори 2-ої групи – ацетилсечовина, піримідон, сечовина, N-n-етоксіфенілсечовина, тіосемікарбазид, тіосечовина.

У роботі [95] запропоновано як інгібітор 1-ої групи використовувати бензолсульфокислоту ($C_6H_5SO_3H$) (такий розчин хімічного травлення сталей використовують на ТОВ «Машзавод», м. Чернівці). Водночас згадана речовина не є продуктом великотонажного синтезу, а також має певні недоліки під час її використання (гігроскопічність). Як імовірні аналоги за ефективністю інгібуючої дії нами запропоновано використовувати такі речовини [96-98]:

Сульфосаліцилову кислоту – $HO_3SC_6H_3(OH)CO_2H$ (1.2);

Сульфанілову кислоту – $NH_2C_6H_4SO_3H$ (1.3).

Як показав порівняльний аналіз дії інгібіторів 1-ої групи (табл. 3.1.) ефективність впливу добавок бензолсульфокислоти та сульфосаліцилової кислоти приблизно однакова. Вказані речовини у більшій мірі сповільнюють швидкість розчинення металу, ніж сульфанілова кислота.

У порівнянні з дією бензолсульфокислоти та сульфосаліцилової кислоти, введення до розчину травлення сульфанілової кислоти призводить до більш інтенсивнішого газовиділення, збільшення об'єму відпрацьованого розчину, спостерігається інтенсивніше розчинення металу виробу (табл. 3.1.). Тобто екологічні та технологічні параметри проведення технологічного процесу погіршуються у зіставленні з використанням бензолсульфокислоти чи сульфосаліцилової кислоти (табл. 3.1.). До недоліків цієї добавки належить також її погана розчинність у водних та кислих розчинах (розчинення проходить за температури 303 К, що значно ускладнює процес приготування розчину). Крім того, необхідно врахувати, що травлення поверхні виробів проводять за температури 293 К [96-98].

Ефективність дії бензолсульфокислоти та сульфосаліцилової кислоти майже однакові, але, виходячи з індивідуальних властивостей цих речовин (гігроскопічність, стійкість до зовнішніх впливів), а також масштабів їх застосування, більш раціонально застосовувати, для технологічної обробки поверхні металевих конструкцій, сульфосаліцилову кислоту [96, 98].

Треба відмітити, що після обробки поверхні металу, при індивідуальному застосуванні всіх трьох добавок, поверхня очищена, але якість обробки незадовільна, утворюються каверни.

Таблиця 3.1. – Параметри процесу травлення сталей Ст10 і Ст3 у базовому розчині та за наявності інгібіторів 1-ої групи

C – концентрація інгібітору в розчині травлення, г/дм³; Δm – зміна маси зразка після травлення поверхні металу, мг; d – товщина шару розчиненого металу, мкм; W_c – швидкість розчинення металу, г/м²·год; V_{NO_x} – питомі викиди NO_x, мг/дм³; V_p – питомий об'єм відпрацьованого розчину, л/м².

Інгібітор	C , г/дм ³	(Δm ,мг)/ (d , мкм)	W_c , г/м ² ·год	V_{NO_x} , мг/дм ³	V_p , л/м ²
Базовий розчин складу (г/дм ³): HCl ($\rho = 1,19$ г/см ³) – 200; HNO ₃ ($\rho = 1,34$ г/см ³) – 120.	-	98/1,4	117,6	112,3	38
Бензолсульфокислота	6,0	42/0,60	50,4	54,4	20
	8,0	38/0,54	45,6	49,2	16
	9,0	32/0,46	38,4	56,1	17
	10,0	28/0,40	33,6	52,9	14
Сульфосаліцилова кислота	6,0	43/0,61	51,6	55,5	21
	8,0	38/0,54	45,6	49,2	16
	9,0	33/0,47	39,6	45,2	18
	10,0	29/0,41	34,8	41,7	15
Сульфанілова кислота	6,0	58/0,83	69,6	81,2	28
	8,0	52/0,74	62,4	78,3	26
	9,0	50/0,71	60,0	74,8	23
	10,0	51/0,73	61,2	71,3	24

Проведені дослідження показали, що найкращі експлуатаційні та екологічні характеристики проведення процесу досягаються під час застосування інгібітору сульфосаліцилової кислоти, що дозволило рекомендувати для подальшої роботи розчин такого складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19$ г/см³) – 200;

Нітратна кислота ($\rho=1,34$ г/см³) – 70;

Сульфосаліцилова кислота – 10.

Для цього розчину підбирали інгібітори 2-ої групи. В якості досліджуваних інгібіторів обрано ряд похідних сечовини [99]:

сечовина – NH_2CONH_2 ;

ацетилсечовина – $\text{CH}_3\text{CONHCONH}_2$;

піримідон-2 – $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{HO}$;

N-n-етоксифенілсечовина – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NHCONH}_2$.

Як показали проведені дослідження, введення добавок 2-ої групи [100-101], дозволяє значно поліпшити екологічні та технологічні характеристики процесів травлення поверхні вуглецевих сталей, міді та її сплавів (табл. 3.2.) у порівнянні з розчинами, що містять тільки інгібітори 1-ої групи (табл. 3.1.). Під час застосування травильних розчинів вказаних складів значно зменшуються викиди токсичних нітроген оксидів, що має великий позитивний екологічний ефект, так як дозволяє значно зменшити антропогенне навантаження на довкілля під час травлення досліджуваних металів. Скорочуються питомі об'єми відпрацьованих розчинів у 3,5÷4 рази, що призводить до подовження їх експлуатаційних характеристик (табл. 3.2.). Поверхня металів після травлення більш однорідна, зменшується швидкість розчинення їх поверхні. Такі речовини добре розчинні при температурі 293 К, що дозволяє їх використовувати в ширшому інтервалі концентрацій.

Застосування піримідону (циклічне похідне сечовини) в пропонованому розчині травлення досліджуваних металів, також дає суттєвий позитивний ефект (табл. 3.2.). Ефективність дії вказаної речовини у 1,4 рази менша, порівняно з ацетилсечовиною (табл. 3.2.), разом з тим

отриманий ефект дозволяє рекомендувати піримідон до практичного застосування [100-101].

Таблиця 3.2. – Параметри процесу травлення сталей Ст10 і Ст3 у розчинах за наявності сульфосаліцилової кислоти та інгібіторів 2-ої групи

C – концентрація інгібітору в розчині травлення, г/дм³; Δm – зміна маси зразка після травлення поверхні металу, мг; d – товщина шару розчиненого металу, мкм; W_c – швидкість розчинення металу, г/м²·год; V_{NO_x} – питомі викиди NO_x, мг/дм³; V_p – питомий об'єм відпрацьованого розчину, л/м².

Інгібітор	C , г/дм ³	(Δm , мг)/ (d , мкм)	W_c , г/м ² ·год	* V_{NO_x} , мг/дм ³	* V_p , л/м ²
Сечовина	0,5	20/0,29	24,0	24,5	10,0
	1,0	22/0,31	26,4	25,5	11,0
	1,5	18/0,26	21,6	20,1	9,0
	2,0	20/0,29	24,0	24,3	10,0
Ацетилсечовина	0,5	28/0,40	33,6	32,7	14,0
	1,0	16/0,23	19,2	13,8	8,0
	1,5	12/0,17	14,4	9,5	6,0
	2,0	7/0,10	8,4	4,5	3,5
Піримідон	0,5	30/0,43	36,0	34,9	15,0
	1,0	21/0,30	25,2	15,6	10,5
	1,5	14/0,20	16,8	10,3	7,0
	2,0	10/0,14	12,0	5,6	5,0
N-n-етоксіфеніл-сечовина	0,5	32/0,46	38,4	24,6	16,0
	1,0	36/0,51	43,2	28,5	18,0
	1,5	42/0,60	50,4	34,4	21,0

Експериментально визначено питомі викиди NO_x (табл. 3.2.).

Дослідження показали, що під час застосування ацетилсечовини в розчині

травлення у сукупності з сульфосаліциловою кислотою викиди токсичних нітроген оксидів зменшуються від 8-ми до 10-ти раз, а об'єми відпрацьованих розчинів від 3-х до 4-х раз. За присутності інших досліджуваних інгібіторів в розчині викиди NO_x зменшуються від 2-х до 4-х раз, а об'єми відпрацьованих розчинів від 1,3-ри до 1,5-ри рази (табл. 3.1., 3.2.).

Дослідження впливу N-n-етоксіфенілсечовини, показали, що введення цієї речовини до розчину травлення призводить до збільшення інтенсивності процесів газовиділення, питомих об'ємів відпрацьованих розчинів, та втрати маси зразком, тобто спостерігається збільшення швидкості розчинення металу [100-101]. Поверхня зразка після хімічної обробки темна та шорохувата. Така неоднорідність поверхні та значне розчинення металу можливо зумовлено тим, що N-n-етоксіфенілсечовина, адсорбуючись на поверхні, сприяє руйнуванню кристалічної ґратки металу, створюючи позитивний розклинюючий тиск у порах і мікротріщинах. Це призводить до збільшення площі контакту зразка з розчином, що супроводжується більш інтенсивним розчиненням [101]. Процес відбувається локально, в місцях механічних пошкоджень металу (тріщини), внаслідок чого поверхня зразка після травлення неоднорідна.

Однією з головних вимог до розчинів травлення – їх висока ефективність, тобто здатність швидко та якісно знімати іржу й окалину з поверхні виробу. Для визначення ефективності дії розчинів з рекомендованими добавками порівняно з дією контрольних розчинів, використовували зразки сталі Ст3 та Ст10, що були покриті іржею й окалиною. Для отримання шару іржі зразки протягом 3-х діб витримували у вологому середовищі до появи чітко видимих уражень поверхні. Для отримання шару окалини зразки витримували протягом 2-х годин у муфельній печі за температури 1073 К. В обох випадках поверхню зразків оцінювали візуально.

Дослідження показали, що наявність рекомендованих речовин у розчинах не призводить до зменшення швидкості травлення поверхні сталевих зразків від ферум оксидів. Розчин підлягає заміні при досягненні концентрації іонів Феруму 60 г/дм^3 . Отримані позитивні результати під час обробки поверхні виробів з сталей Ст10 і Ст3, покритої шаром іржі та окалини. Ці результати підтверджують можливість застосування ряду похідних сечовини як добавок до розчинів травлення вуглецевих сталей [100-101].

Отримані результати з використанням зразків сталі Ст10 підтвердили такими ж дослідженнями зі зразками сталі Ст3, що дозволило рекомендувати для травлення вуглецевих сталей [102] розчин такого складу (г/дм^3):

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

Проведені дослідження показали, що введення до розчину хімічного травлення сталей Ст10, Ст3 похідних сечовини, а саме сечовини, піримідону, ацетилсечовини дозволяє значно покращити екологічну безпеку технологічного процесу (скорочуються викиди нітроген оксидів в атмосферу від 8-ми до 10-ти раз, зменшуються об'єми стічних вод від 3-х до 4-х раз (табл. 3.2.), що в цілому дозволить поліпшити екологічну обстановку в районі розташування машинобудівних підприємств); покращуються технологічні характеристики проведення процесу (зменшується швидкість розчинення основного металу виробу, що поліпшує експлуатаційні характеристики виробів, покращується якість обробки поверхні) (табл. 3.2.). Додавання до розчину травлення вказаних інгібіторів не погіршує його експлуатаційні характеристики. Водночас дія добавок запобігає газовиділенню з розчину під час проведення процесу, що зменшує забруднення атмосфери газовими викидами [96-98, 100-101].

Зменшення питомих мас нітроген оксидів (табл. 3.2.), що утворюються під час технологічної обробки поверхні зумовлено не тільки зменшенням кількості металу, що розчинився під час її проведення. Імовірно також на отриманий результат впливають умови проведення процесу, зокрема, температура. Під час травлення поверхні вуглецевих сталей розчинами, що не містять у своєму складі інгібіторів, вони нагріваються в середньому на $10\div 12^{\circ}\text{C}$. На поверхні зразків утворюються бульбашки газів NO_x , які відриваючись, створюють турбулентні потоки у розчині і інтенсивно його перемішують. Ці фактори зменшують розчинність газоподібних продуктів у розчині, створюють перешкоди до проходження їх хімічної взаємодії з компонентами розчину.

Під час використання розчину, який містить ефективну діючу композицію речовин (сульфосаліцилова кислота + ацетилсечовина), що сповільнюють швидкість розчинення металу, температура розчину практично не змінюється, інтенсивне перемішування не відбувається.

Нами встановлено, що речовини, які мають у складі молекули аміногрупи, здатні впливати на швидкість розчинення металів у розчинах кислот (табл.3.2.) [100-101]. З літературних джерел відомо, що аналогічні властивості мають речовини, які містять у складі молекули атоми сульфуру [92, 103]. Це зумовило необхідність провести дослідження ефективності дії речовин, молекули яких містять тіогрупи, а також одночасно аміно- та тіогрупи. Таким вимогам відповідають тіосемікарбазони та їх похідні [92, 99].

3.1.2. Вплив органічних Сульфурвмісних сполук

Як потенційні сульфурвмісні інгібітори травлення 2-ої групи використовували тіосечовину, тіосемікарбазид [92, 99]. Як нами показано, вказані речовини можна додавати до розчину травлення як під час приготування розчину, після введення інгібітору 1-ої групи, так і

безпосередньо перед застосуванням розчину. Встановлено, що ефективність дії тіосечовини і тіосемікарбазиду порівняно з ацетилсечовиною більша від 1,5-ри до 2-х раз (табл.3.2., табл.3.3.) [96-97]. При цьому суттєво зменшуються як газовиділення так і об'єми відпрацьованих розчинів, поліпшується якість обробленої поверхні (поверхня зразка сталі після технологічної обробки однорідніша, без слідів розтравлення), швидкість травлення не зменшується (табл.3.3.). Розчин травлення мало нагрівається (на $2\div 3$ °C) і практично не змінює свого забарвлення [104].

Таблиця 3.3. – Параметри процесу травлення сталей за наявності у розчинах сульфосаліцилової кислоти та інгібіторів 2-ої групи

C – концентрація інгібітору в розчині травлення, г/дм³; Δm – зміна маси зразка після травлення поверхні металу, мг; d – товщина шару розчиненого металу, мкм; W_c – швидкість розчинення металу, г/м²·год; V_{NO_x} – питомі викиди NO_x, мг/дм³; V_p – питомий об'єм відпрацьованого розчину, л/м².

Інгібітор	C , г/дм ³	(Δm , мг)/ (d , мкм)	W_c , г/м ² ·год	V_{NO_x} , мг/дм ³	V_p , л/дм ²
тіосемікарба- зид	0,05	8/0,11	9,6	12,25	8,0
	0,10	5/0,07	6,0	6,25	5,1
	0,15	4/0,06	4,8	4,0	4,0
	0,20	3/0,04	3,6	3,75	3,0
тіосечовина	0,5	14/0,20	16,8	23,3	14,0
	1,0	9/0,13	10,8	15,0	9,2
	1,5	6/0,09	7,2	10,0	6,1
	2,0	5/0,07	6,0	7,2	5,2

Під час застосування інгібіторів тіопохідних суттєво поліпшуються екологічні та технологічні характеристики процесу, порівняно з попереднім (табл. 3.2.) складом розчину [102]. А саме, зменшується маса викидів

токсичних нітроген оксидів, питомих об'ємів відпрацьованих розчинів і швидкість розчинення металу виробу під час технологічної обробки його поверхні (табл. 3.3.) [104-106]. Максимальний ефект досягається за наявності у розчині травлення тіосемікарбазиду. Дія тіосечовини менш ефективна (табл. 3.3.). Імовірно, це зумовлено різною кількістю у складі функціональних груп молекули та розміром молекул [12, 14, 106-109].

Отримані результати із використанням зразків сталі Ст10 корелюють такими ж дослідженнями із застосуванням зразків сталі Ст3, і це послужило основою рекомендувати для травлення вуглецевих сталей [110] розчин такого складу (г/дм³):

Хлоридна кислота (d=1,19 г/см ³)	– 200;
Нітратна кислота (d=1,34 г/см ³)	– 120;
Сульфосаліцилова кислота	– 10;
Тіосемікарбазид	– 0,2;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

3.2. Вплив органічних Сульфурвмісних сполук на екологічні та технологічні параметри процесу полірування міді та її сплавів

Проведено пошук добавок до базового розчину полірування поверхні виробів з міді та її сплавів такого складу (г/дм³) [12, 14]:

Фосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³)	– 275;
Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³)	– 125;
Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³)	– 100;
Інгібітор	– 0,1÷0,2;
Дистильована вода	– до 1 дм ³ .

Описано вплив ряду похідних тіоамідів на процеси полірування поверхні виробів з міді та її сплавів. Критерій завершення полірування – максимальний блиск зразка, який визначали візуально, освітлюючи ємність, в якій відбувалося травлення. Нами встановлено, що за наявності інгібіторів у

розчині полірування час травлення становив 30 секунд. Оптимальний час травлення визначали за станом поверхні візуально та методом вимірювання інтенсивності відбитого світла.

У базовому розчині як блискоутворююча добавка, що також сповільнює розчинення металу виробу, використовується тіосечовина ($\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$). Під час полірування поверхні таким розчином спостерігається інтенсивне газовиділення нітроген оксидів, значне розчинення металу виробу, утворення великих об'ємів відпрацьованих розчинів, внаслідок неефективної витрати кислот на взаємодію з металом. Це зумовило необхідність провести пошук речовин, введення яких до складу розчину дозволило б поліпшити екологічну безпеку технологічного процесу полірування та покращити його експлуатаційні характеристики. Нами досліджена інгібуюча ефективність дії ряду тіопохідних: тіосечовини, тіоцетаміду, рубеановодневої кислоти, тіосемікарбазиду, фенілтіосемікарбазиду, гідразид-тіосемікарбазиду.

Порівняльний аналіз дії добавок (табл. 3.4.) свідчить, що введення обраних речовин дозволяє значно підвищити екологічні параметри проведення процесу: викиди токсичних нітроген оксидів скорочуються, порівняно із базовим розчином в 10 раз; зменшуються питомі об'єми відпрацьованих розчинів від 3-х до 4-х раз. Експлуатаційні характеристики розчинів запропонованого складу підвищуються, порівняно із базовим розчином [110-113]. Імовірно, ефективність дії вказаних речовин зумовлена наявністю у молекулі інгібітору більшої кількості функціональних груп, що дозволяє утворити щільніший адсорбційний шар на поверхні металу. Наявність більшої кількості функціональних груп дозволяє не тільки надійно фіксуватися молекулі на поверхні, але і до мінімуму скоротити незахищену площу виробу [114-115]. Це може змінити не тільки швидкість розчинення металу, а і механізм, за яким він відбувається.

Таблиця 3.4. – Параметри процесу полірування міді та її сплавів у базовому розчині і за наявності інгібітору

C – концентрація інгібітору в розчині травлення, г/дм³; Δm – зміна маси зразка після травлення поверхні металу, мг; d – товщина шару розчиненого металу, мкм; W_c – швидкість розчинення металу, г/м²·год; V_{NO_x} – питомі викиди NO_x, мг/дм³; V_p – питомий об'єм відпрацьованого розчину, л/м²; Δ – зміна блиску поверхні, %.

Інгібітор	C , г/дм ³	(Δm , мг)/ (d , мкм)	W_c , г/см ² ·год	V_{NO_x} , мг/дм ³	V_p , л/дм ²	Δ , %
Базовий розчин	без інгібітору	430/6,14	860,0	181,0	18,2	+2
Тіосечовина	0,050	450/6,43	900,0	91,3	6,3	+8
	0,075	375/5,36	750,0	85,1	5,8	+11
	0,100	280/4,00	560,0	82,5	4,6	+14
	0,150	250/3,57	500,0	76,1	4,0	+15
Тіоцетамід	0,050	325/4,64	650,0	82,2	5,1	+2
	0,075	270/3,86	540,0	73,5	4,6	+3
	0,100	225/3,21	450,0	68,0	3,5	+3
	0,150	190/2,71	380,0	65,0	3,0	+4
Рубеановоднева кислота	0,050	290/4,14	580,0	78	4,7	-2
	0,075	255/3,64	510,0	70	3,5	-4
	0,010	200/2,86	400,0	63	2,9	-6
	0,150	170/2,43	204,0	59	12,5	-7

Продовження таблиці 3.4.						
Інгібітор	C, г/дм ³	(Δm, мг)/ (d, мкм)	W _c , г/см ² ·год	V _{NOx} , мг/дм ³	V _p л/дм ²	Δ, %
Тіосемікар- базид	0,050	220/3,14	440,0	15,4	1,3	+11
	0,075	180/2,57	360,0	12,2	0,95	+14
	0,10	145/2,07	290,0	10,1	0,72	+15
	0,15	130/1,86	260,0	7,6	0,65	+17
Фенілтіосе- мікарбазид	0,05	210/3,00	420,0	14,	1,2	+8
	0,075	165/2,36	330,0	12,5	0,85	+10
	0,100	130/1,86	260,0	10,0	0,7	+11
	0,150	115/1,64	230,0	7,5	0,6	+12

Необхідно відзначити різницю у проходженні процесів полірування в розчині, що містить відому добавку, та в розчинах з добавками, що досліджувались.

У першому випадку розчин швидко набуває синього забарвлення, відбувається інтенсивне виділення нітроген оксидів. Відчувається характерний запах оцту. Поверхня зразків після проведення обробки світла однорідна, але сильно підтравлена. Крім того, процес ізотермічний, розчин швидко нагрівається, що призводить до зростання швидкості розчинення металу. При проведенні травлення в розчині з додаванням рекомендованих добавок розчин менше забарвлюється. Після проведення обробки поверхня зразків залишається світлою й однорідною, але менш розтравленою. Температура розчинів практично не змінюється [110-113].

Отримані результати дають можливість зробити висновки, що введення до розчину полірування міді та її сплавів ряду похідних тіоамідів дозволяє значно скоротити питомі викиди 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. Зменшується швидкість розчинення основного металу, поліпшуються експлуатаційні характеристики виробів. Водночас введення до розчину полірування рекомендованих інгібіторів призводить до зростання продуктивності проведення технологічного процесу, що поліпшує експлуатаційні характеристики розчину [110-113].

Визначальний технологічний параметр ефективності процесу хімічного полірування – стан поверхні, ступінь її однорідності, блиск. Як нами встановлено, блискоутворююча здатність добавок різна і залежить від природи функціональних груп, що містяться у молекулі речовини. Як видно з даних табл. 3.4, найефективніше діють похідні тіосемікарбазиду та тіосечовини. Але введення до складу розчину тіосемікарбазиду дозволяє суттєво зменшити швидкість розчинення металу під час процесу. Додавання до складу розчину тіоацетаміду дозволяє зменшити швидкість розчинення металу, проте експлуатаційні характеристики розчину значно погіршуються. Рубеановоднева кислота призводить до зменшення блиску поверхні, порівняно з вихідним зразком, тобто відбувається процес розтравлення поверхні. Порівнюючи параметри проведення процесу полірування з різними добавками, можна зробити висновок, що оптимальні експлуатаційні характеристики має розчин, що містить тіосемікарбазид [98, 117].

Можна зробити припущення, що здатність обраних речовин сповільнювати розчинення металу в агресивних середовищах зумовлена утворенням на його поверхні адсорбційної плівки. Встановлено, що експлуатаційні характеристики розчинів не погіршуються, що дозволило запропонувати склади розчинів полірування виробів з міді та її сплавів із додаванням похідних тіоамідів. Розчин зберігає свою працездатність до повного використання його активних інгредієнтів, у першу чергу нітратної кислоти. Сповільнення розчинення матеріалу виробу дозволяє збільшити

площу поверхні, що обробляється розчином із додаванням запропонованих інгібіторів від 50-ти до 75-ти %.

Отже, встановлено оптимальні склади розчинів травлення міді та її сплавів. Речовини, що рекомендуються нами як інгібуючі та блискоутворюючі добавки, мають у складі своєї молекули аміно- або тіогрупи, що дозволяє припустити наявність подібного механізму дії таких речовин [98, 110-113, 117].

На основі проведених досліджень, запропоновано технологічні схеми удосконалення процесів кислотного травлення поверхні вуглецевих сталей Ст10 і Ст3 та полірування поверхні міді МЗС, латуней Л80 і ЛМц58-2 (рис. 3.1., 3.2.).

Запропоновані розчини кислотного травлення вуглецевих сталей Ст10 і Ст3 готують так. У воду вносять компоненти у такій послідовності: хлоридна і нітратна кислоти, сульфосаліцилова кислота (інгібітор №1) та ацетилсечовина або тіосемікарбазид (інгібітори №2) за температури 293 К (рис. 3.1). Ацетилсечовину чи тіосемікарбазид можна вводити в розчин травлення як безпосередньо перед проведенням технологічного процесу, так і одночасно з сульфосаліциловою кислотою. Компоненти ретельно перемішують і залишають розчин на 30 хвилин. Розчин готують за температури 293 К. Після обробки поверхня металу повністю очищена, однорідна, світла [102, 110].

Запропонований розчин полірування міді МЗС та латуней Л80 і ЛМц58-2 готують таким чином: фосфатну, нітратну, оцтову кислоти змішують в кислототривкому посуді за температури 293 К (рис. 3.2.). Тіосемікарбазид можна вводити в розчин травлення як безпосередньо перед проведенням технологічного процесу, так і одночасно з неорганічними кислотами. Компоненти ретельно перемішують і залишають на 30 хвилин [117].

Знежирення та промивання поверхні сталей Ст10 і Ст3, міді МЗС, латуней Л80 та ЛМц58-2 проводять згідно Держстандарту та ГОСТ 9.402-2004 (§§ 5.11.1., 5.16.4., 5.16.5.).

Травлення поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів у пропонованих розчинах проводять за температури $293 \div 298$ К. Час травлення становить: для вуглецевих сталей – 5 хвилин, для міді і її сплавів – 30 секунд.

Під час травлення цих металів відбувається викид нітроген оксидів у атмосферу (від 0,0082-х до 0,00048-х г/м³ – травлення вуглецевих сталей, 0,088 мг/м³ – травлення та полірування міді і її сплавів).

Утворені відпрацьовані розчини усереднюють і піддають на очищення від іонів Феруму та Купруму. Після цього вони можуть бути використані повторно в технологічному процесі або злиті в каналізаційну систему.

На будь-якій стадії технологічного процесу використовують питну воду згідно ГОСТ 2874.

По закінченню технологічного процесу поверхню металу висушували за температури 378 К.

Розчини зберігають експлуатаційні характеристики впродовж 3,5÷4,0 місяців.

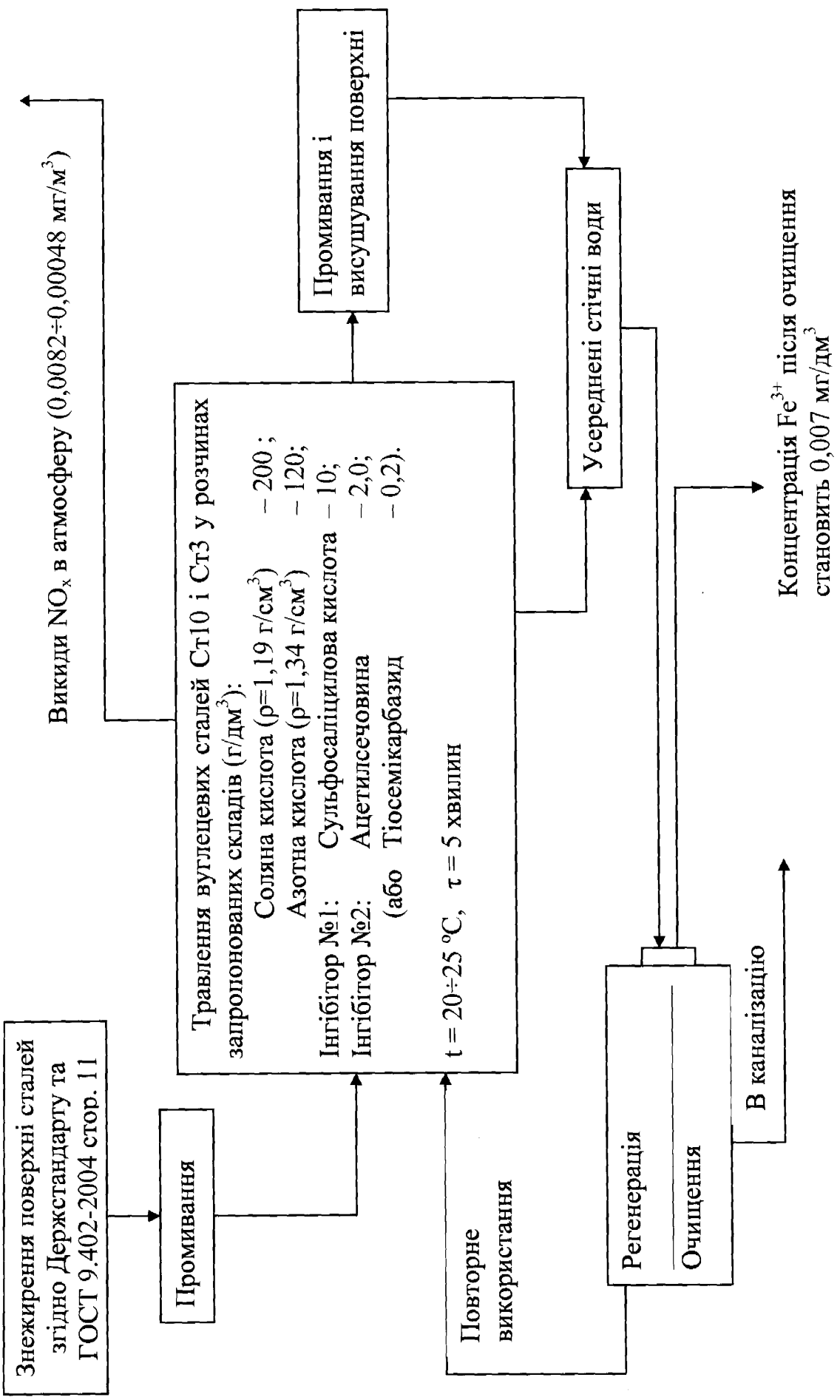


Рисунок 3.1. – Схема удосконалення процесів травлення вуглецевих сталей.

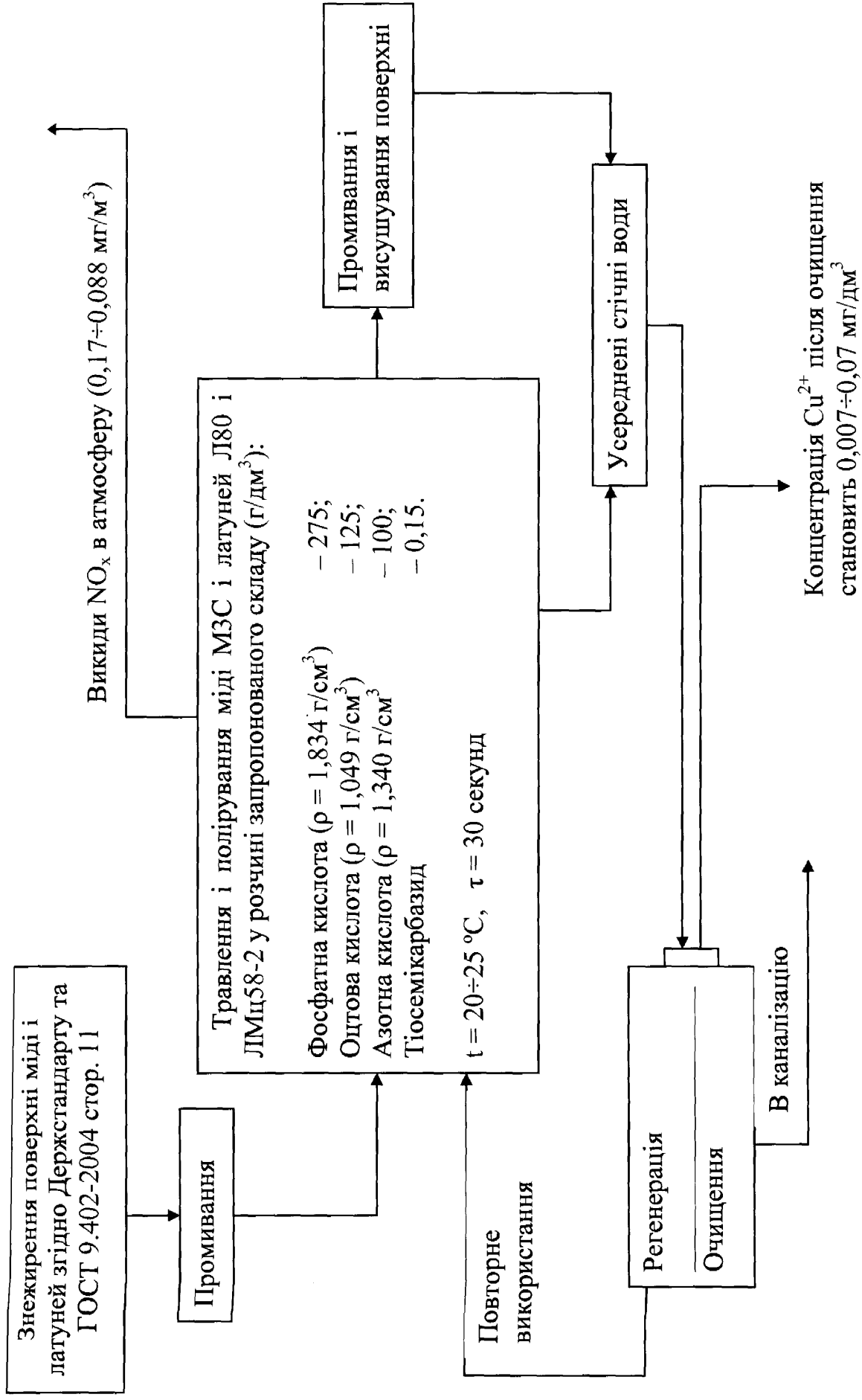


Рисунок 3.2. Схема удосконалення процесів травлення та полірування міді і її сплавів.

3.3. Еколого-економічна ефективність впровадження рекомендованих добавок у промислове виробництво

3.3.1. Розрахунок економічної доцільності впровадження рекомендованих розчинів

Ефективність дії запропонованих речовин під час травлення поверхні металів у промислових масштабах перевірена на підприємстві ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці. Порівнювальний аналіз застосування відомих і рекомендованих розчинів показав доцільність їх впровадження.

Технологія, що використовується на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці, передбачає травлення виробів з вуглецевих сталей розчином такого складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19$ г/см ³)	– 35;
Нітратна кислота ($\rho=1,34$ г/см ³)	– 40;
Бензолсульфо кислота	– 10;
Хлористий сечовиннокарбо- метилентрифенілфосфоній	– 2,0;
Вода дистильована	– до 1 дм ³ .

Для приготування розчинів травлення підприємство використовує водопровідну воду, ціна якої, порівняно з іншими складовими, незначна, тому можна її не враховувати.

Для проведення технологічного процесу обробки 1 м² поверхні сталі необхідно 12 літрів розчину, розрахунок вартості якого подано у таблиці 3.5.

Під час технологічного процесу обробки 1 м² поверхні металу страплюється 0,015 кг сталі і виділяється 37,5 г NO₂. В обсязі річної виробничої програми (3000 м²) втрати металу дорівнюють 45 кг, що за умов вартості сталі 8 грн/кг складає 360 грн.

Таблиця 3.5. – Питомі витрати і вартість реагентів для приготування розчину травлення сталей Ст10, Ст3 по технології, що використовується на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці

Вид матеріалу	Об'єм чи маса на 1 м ²	Ціна за одиницю виміру, грн.	Вартість, грн.
Хлоридна кислота (d=1,19 г/см ³)	0,350 л	1,25	0,44
Нітратна кислота (d=1,34 г/см ³)	0,360 л	1,50	0,54
Бензолсульфо кислота	0,120 кг	600	72,0
Хлористий сечовиннокарбометилентрифенілфосфоній	0,024 кг	6	0,14
РАЗОМ			73,12

Технологія №1, що пропонується нами для використання на ТОВ «Машзавод» м. Чернівці, передбачає травлення виробів з вуглецевих сталей розчином такого складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho=1,19$ г/см³) – 200;

Нітратна кислота ($\rho=1,34$ г/см³) – 120;

Сульфосаліцилова кислота – 9,0;

Ацетилсечовина – 2,0;

Вода дистильована – до 1 дм³.

Для проведення технологічного процесу обробки 1 м² поверхні сталі необхідні 3,5 літра розчину, розрахунок вартості якого відображено у табл. 3.6.

Отже, економія витрат на кожному квадратному метрі травлення поверхні сталі дорівнює $73,12 - 2,73 = 70,39$ грн. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що в обсязі річної виробничої програми (3000 м²) може бути досягнутий економічний ефект за рахунок економії матеріальних витрат у сумі $70,39 \times 3000 = 211170$ грн.

Таблиця 3.6. – Питомі витрати і вартість реагентів для приготування розчину травлення сталей Ст10, Ст3 по запропонованій нами технології №1

Вид матеріалу	Об'єм чи маса на 1 м ²	Ціна за одиницю виміру, грн.	Вартість, грн.
Хлоридна кислота (d=1,19 г/см ³)	0,583 л	1,25	0,73
Нітратна кислота (d=1,34 г/см ³)	0,330 л	1,50	0,50
Сульфосаліцилова кислота	0,031 кг	46,25	1,43
Ацетилсечовина	0,007 кг	10,00	0,07
РАЗОМ			2,73

Під час технологічного процесу обробки поверхні металу виробу з 1 м² стравлюється 0,0018 кг сталі і виділяється 4,5 г NO₂. В обсязі річної виробничої програми (3000 м²) втрати металу сягають 5,4 кг, що за умов вартості сталі 8 грн/кг дорівнює 43,20 грн.

У обсязі річної програми (3000 м²) очікуваний економічний ефект за рахунок економії сталей Ст10, Ст3 під час технологічного процесу обробки дорівнює:

$$360 - 43,20 = 316,80 \text{ грн. на рік}$$

Сумарний економічний ефект впровадження рекомендованої технології тільки за рахунок економії реактивів і матеріалів складає 211486,80 грн на рік.

Технологія №2, що пропонується для використання на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці, передбачає травлення виробів зі сталей Ст10, Ст3 розчином такого складу (г/дм³):

Хлоридна кислота (d=1,19 г/см³) – 200;

Нітратна кислота (d=1,34 г/см³) – 120;

Сульфосаліцилова кислота – 9;

Тіосемікарбазид – 0,2;

Вода дистильована – до 1 дм³.

Для технологічного процесу обробки 1 м² поверхні сталі необхідно 3 літра розчину, розрахунок вартості якого показано у табл. 3.7.

Таблиця 3.7. – Питомі витрати і вартість реагентів для приготування розчину травлення сталей Ст10, Ст3 по пропонованій нами технології №2

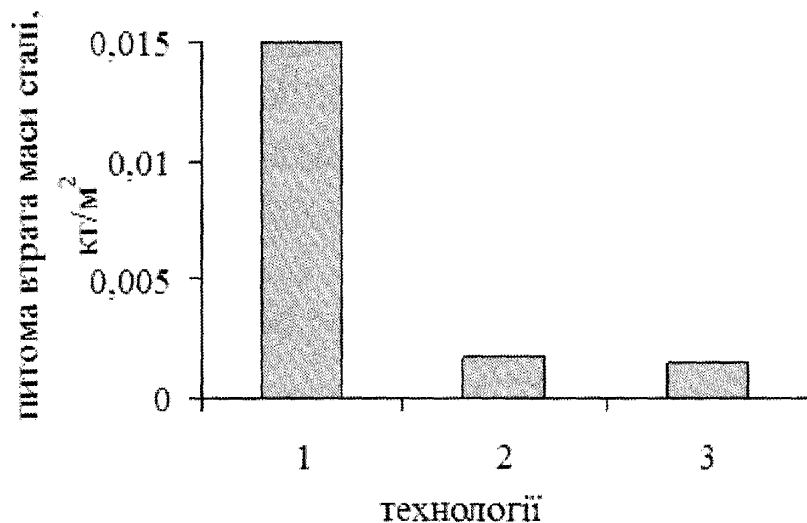
Вид матеріалу	Об'єм чи маса на 1 м ²	Ціна за одиницю виміру, грн.	Вартість, грн.
Хлоридна кислота (d=1,19 г/см ³)	0,500 л	1,25	0,63
Нітратна кислота (d=1,34 г/см ³)	0,270 л	1,50	0,41
Сульфосаліцилова кислота	0,027 кг	46,25	1,25
Тіосемікарбазид	0,0006 кг	400,00	0,24
РАЗОМ			2,53

Під час використання технології №2 економія витрат на кожному квадратному метрі травлення поверхні сталі дорівнює $73,12 - 2,53 = 70,59$ грн. У обсязі річної виробничої програми (3000 м²) прогнозований економічний ефект за рахунок економії матеріальних витрат дорівнює $70,59 \times 3000 = 211770$ грн.

Під час технологічного процесу обробки поверхні виробу з 1 м² стравлюється 0,0015 кг сталі і виділяється 3,75 г NO₂. У обсязі річної виробничої програми (3000 м²) втрати металу дорівнюють 4,5 кг, що за умов вартості сталі 8 грн/кг складає 36 грн.

У обсязі річної програми (3000 м²) очікуваний економічний ефект за рахунок економії сталі (рис. 3.3.) під час технологічного процесу обробки дорівнює $360 - 36 = 324$ грн. на рік.

Сумарний економічний ефект впровадження рекомендованої технології тільки за рахунок економії реактивів та матеріалів складає 212094 грн. на рік.



1 – технологія, що використовується на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці, 2 – технологія №1, 3 – технологія №2

Рисунок 3.3. – Втрата маси сталей Ст3, Ст10 під час технологічного процесу обробки її поверхні у розчинах травлення.

Отже, переведення підприємства на будь-яку із запропонованих технологій травлення вуглецевих сталей Ст3, Ст10 дозволить отримати значну економію.

Технологія, що використовується на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці, передбачає полірування виробів з міді та її сплавів розчином такого 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;
Тіосечовина	– 0,1 ÷ 0,2;
Дистильована вода	– до 1 дм ³ .

Для приготування розчинів травлення підприємство використовує водопровідну воду, ціна якої, порівняно з іншими складовими, незначна, тому може бути неврахована.

Для технологічного процесу обробки 1 м² поверхні міді (сплаву) необхідно 4 літра розчину, розрахунок вартості якого показано у табл. 3.8.

Таблиця 3.8. – Питомі витрати і вартість реагентів для приготування розчину травлення міді та її сплавів по технології, що використовується на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці

Вид матеріалу	Об'єм чи маса на 1 м ²	Ціна за одиницю виміру, грн.	Вартість, грн.
Фосфатна кислота ($d = 1,834 \text{ г/см}^3$)	0,600 л	4,35	2,61
Оцтова кислота ($d = 1,049 \text{ г/см}^3$)	0,490 л	4,95	2,43
Нітратна кислота ($d = 1,340 \text{ г/см}^3$)	0,300 л	1,50	0,45
Тіосечовина	0,0008 кг	10,50	0,01
РАЗОМ			5,50

Під час технологічного процесу обробки 1 м² поверхні металу страплюється 0,080 кг міді (сплаву) і виділяється 76 г NO₂. В обсязі річної виробничої програми (1200 м²) втрати металу дорівнюють 96 кг, що складає, за умов вартості міді та її сплавів 60000 грн/т, 5760 грн.

Технологія, що пропонується для використання на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці, передбачає полірування виробів з міді та її сплавів розчином такого 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	– 0,1÷0,2.

Для технологічного процесу обробки 1 м² поверхні сталі необхідно 0,65 літра розчину, розрахунок вартості якого показано у табл. 3.9.

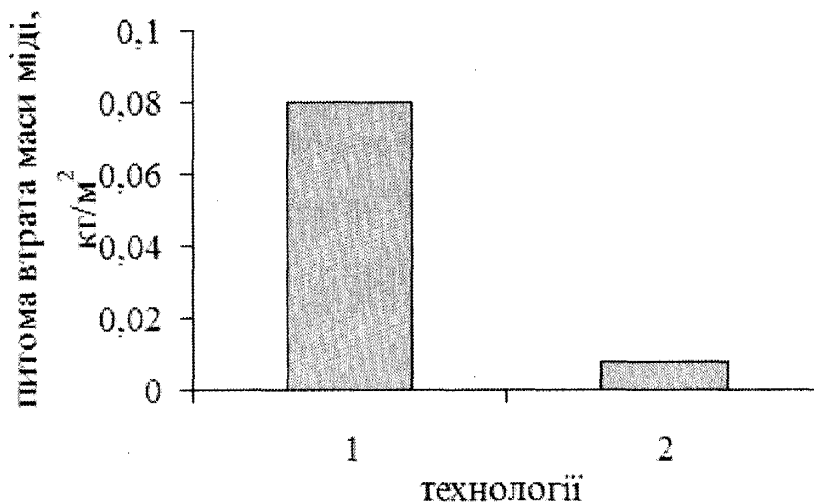
Очікувана економія витрат полірування поверхні міді (сплавів) на кожному квадратному метрі: $5,50 - 1,15 = 4,35$ грн. В обсязі річної виробничої програми (1200 м²) може бути отриманий такий економічний ефект за рахунок економії матеріальних витрат: $4,35 \times 1200 = 5220$ грн.

Таблиця 3.9. – Питомі витрати і вартість реагентів для приготування розчину травлення міді та її сплавів по запропонованій нами технології №3

Вид матеріалу	Об'єм чи маса на 1 м ²	Ціна за одиницю виміру, грн.	Вартість, грн.
Фосфатна кислота ($d = 1,834 \text{ г/см}^3$)	0,090 л	4,35	0,39
Оцтова кислота ($d = 1,049 \text{ г/см}^3$)	0,080 л	4,95	0,40
Нітратна кислота ($d = 1,340 \text{ г/см}^3$)	0,050 л	1,50	0,08
Тіосемікарбазид	0,0007 г	400,00	0,28
РАЗОМ			1,15

Під час технологічного процесу обробки поверхні виробу з 1 м² страплюється 0,008 кг міді та її сплавів і виділяється 7,6 г NO₂. В обсязі річної виробничої програми (1200 м²) втрати металу сягають 9,6 кг, що складає, за умов вартості міді та її сплавів 60000 грн/т, 576 грн.

Отримані дані дозволяють зробити висновки, що в обсязі річної програми (1200 м²) очікуваний економічний ефект за рахунок економії міді (рис. 3.4.) під час технологічного процесу обробки дорівнює 5760 – 576 = 5184 грн. на рік.



1 – технологія, що використовується на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці 2 – технологія №3

Рисунок 3.4. – Втрата маси міді під час технологічного процесу обробки її поверхні у розчинах травлення

Сумарний економічний ефект впровадження рекомендованої технології тільки за рахунок економії реактивів та матеріалів складає 10404 грн. на рік.

Під час хімічного травлення сталей Ст10, Ст3 та полірування міді і її сплавів (за схемою стандартних технологій) розчини нагріваються до 12 °С, що призводить до збільшення швидкості розчинення поверхні металу. Це свідчить про необхідність термостування електролітів під час технологічного процесу з метою зменшення втрат металу, зміни геометричних розмірів деталей.

Для підтримки постійної температури ($T=298\text{ K}$) у ванні об'ємом 100 літрів необхідний пристрій для охолодження робочих електролітів потужністю 1,5 кВт/год; витрати електроенергії протягом місяця дорівнюють 144 кВт.

Створені нами розчини хімічного травлення сталей Ст10, Ст3 та полірування міді і її сплавів під час технологічного процесу нагріваються на $1\div 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ці електроліти не потрібно термостувати під час роботи, зменшення витрат електроенергії протягом року дорівнює 1728 кВт (1209 грн/рік).

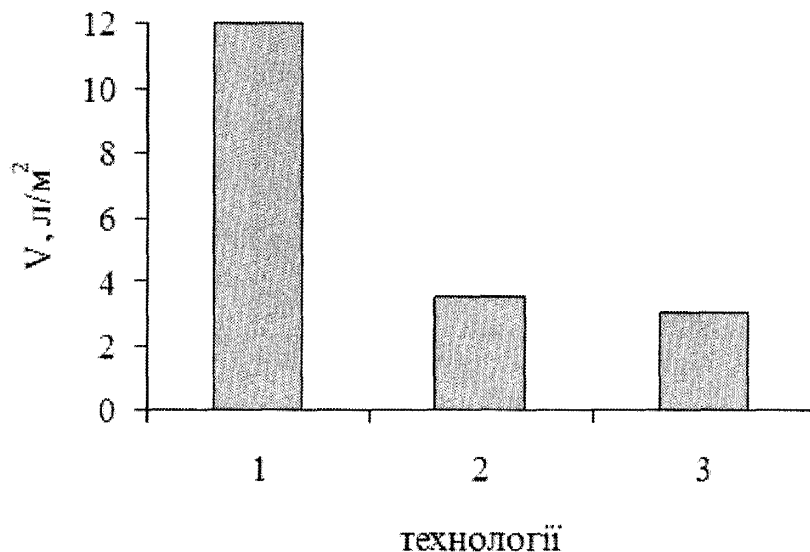
Крім економічного ефекту, впровадження розчинів рекомендованих складів дозволяє отримати значний екологічний ефект. Згідно з проведеними нами дослідженнями, суттєво скорочується об'єм відпрацьованих розчинів і концентрація в них іонів металів; під час хімічного травлення викиди нітроген оксидів зменшуються в середньому для хімічної обробки поверхні вуглецевих сталей від 4-х до 5-ти раз, міді та її сплавів – від 8-ми до 10-ти раз.

3.3.2. Розрахунок утворення питомих кількостей забруднюючих речовин

Розрахунок річних об'ємів відпрацьованих розчинів.

Процеси травлення вуглецевих сталей. Під час застосування технології травлення поверхні виробів зі сталей Ст10, Ст3, що використовується у ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці, питомі об'єми відпрацьованих розчинів, що підлягають очищенню складають 12 л/м². В обсязі річної виробничої програми (3000 м²) об'єм відпрацьованого розчину складає $12 \times 3000 = 36000$ л на рік.

Після впровадження рекомендованих технологій питомі об'єми відпрацьованих розчинів, що підлягають очищенню, сягають 3,5 та 3 л/м² відповідно. У обсязі річної виробничої програми (3000 м²) це складає $3,5 \times 3000 = 10500$ л на рік та $3,0 \times 3000 = 9000$ л на рік відповідно (рис. 3.5.).



1 – відомі технології, 2 – технологія №1, 3 – технологія №2.

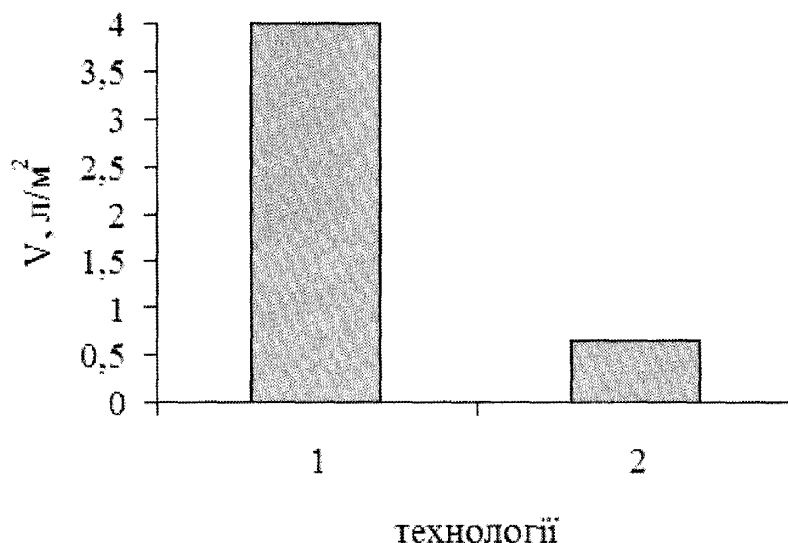
Рисунок 3.5. – Питомі об'єми відпрацьованих розчинів під час хімічної обробки поверхні сталей Ст3, Ст10 у розчинах травлення

Враховуючи, що після очищення на очисних спорудах ТОВ «Машинобудівний завод» у природні водойми скидаються води з фіксованою концентрацією сполук Феруму, то зменшення об'єму стічних вод, що утворюються внаслідок проведення процесу від 3,5-ою до 4-ьох разів буде

супроводжуватись аналогічним зменшенням витрат реактивів на осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Процеси полірування міді та її сплавів. Під час застосування технології полірування поверхні виробів з міді, що використовується тепер на ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці питомі об'єми відпрацьованих розчинів, що підлягають очищенню сягають 4 л/м^2 . В обсязі річної виробничої програми (1200 м^2) об'єм відпрацьованого розчину сягає $4 \times 1200 = 4800 \text{ л}$ на рік.

За умови впровадження рекомендованих технологій питомі об'єми відпрацьованих розчинів, що підлягають очищенню, дорівнюють $0,65 \text{ л/м}^2$, що в обсязі річної виробничої програми (1200 м^2) сягає $0,65 \times 1200 = 780 \text{ л}$ на рік (рис. 3.6.).



1 – відомі технології, 2 – технологія №3.

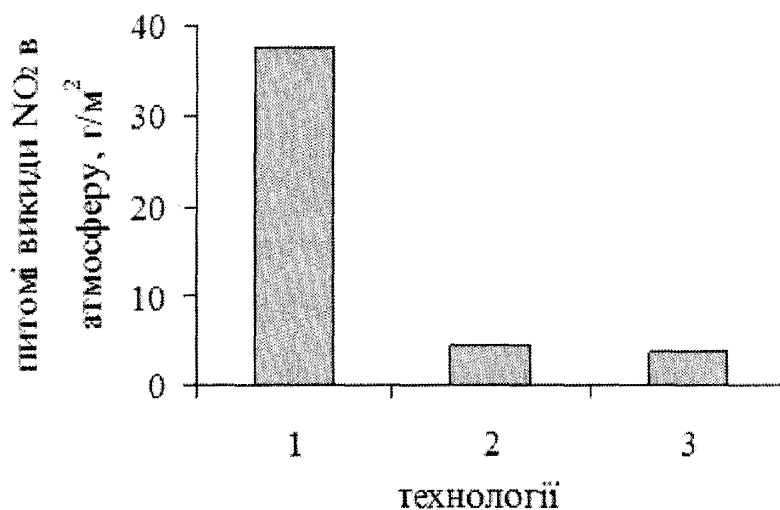
Рисунок 3.6. – Питомі об'єми відпрацьованих розчинів під час хімічної обробки поверхні міді та її сплавів у розчинах травлення

Отже, скорочення в 6 разів об'єму стічних вод з фіксованою концентрацією сполук Купруму (ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці) супроводжуватиметься аналогічним зменшенням витрат реактивів на осадження $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Розрахунок річних об'ємів викидів нітроген оксидів.

Процеси травлення сталей Ст3, Ст10. Під час застосування технології травлення поверхні виробів зі сталей у ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці питомі викиди нітроген оксидів сягають $37,5 \text{ г/м}^2$. В обсязі річної виробничої програми (3000 м^2) маса нітроген оксидів, що утворюються дорівнює $37,5 \times 3000 = 112,5 \text{ кг}$ на рік.

За умови впровадження рекомендованих технологій травлення сталей Ст10, Ст3 питомі маси нітроген оксидів, дорівнюють $4,50$ та $3,75 \text{ г/м}^2$ відповідно, що у обсязі річної виробничої програми (3000 м^2) дорівнює $4,5 \times 3000 = 13,5 \text{ кг}$ на рік та $3,75 \times 3000 = 11,25 \text{ кг}$ на рік відповідно (рис. 3.7.).

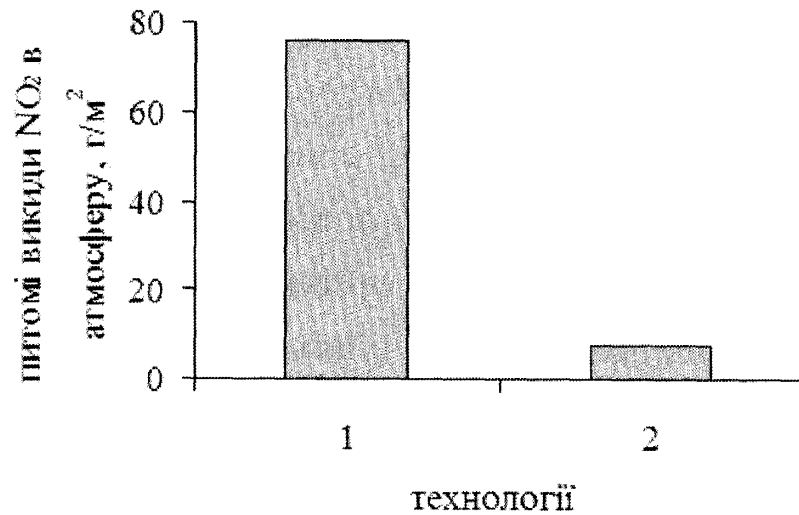


1 – відомі технології, 2 – технологія №1, 3 – технологія №2.

Рисунок 3.7. – Питомі викиди NO₂ під час хімічної обробки поверхні сталей Ст10, Ст3 у розчинах травлення

Процеси полірування міді та її сплавів. Під час застосування технології полірування травлення поверхні виробів з міді у ТОВ «Машинобудівний завод» м. Чернівці питомі викиди нітроген оксидів дорівнюють 76 г/м^2 . В обсязі річної виробничої програми (1200 м^2) маса нітроген оксидів, що утворюються сягає $76 \times 1200 = 91,2 \text{ кг}$ на рік.

За умови впровадження рекомендованої технології прогнозована питома маса нітроген оксидів, дорівнює $7,6 \text{ г/м}^2$, що в обсязі річної виробничої програми (1200 м^2) сягає $7,6 \times 1200 = 9,12 \text{ кг}$ на рік (рис. 3.8.).



1 – відомі технології, 2 – технологія №3.

Рисунок 3.8. – Питомі викиди NO₂ під час хімічної обробки поверхні міді та її сплавів у розчинах травлення

Враховуючи, що нітроген оксиди утворюються безпосередньо в цеху і витягуються з приміщення вентиляційною системою без проведення спеціального очищення, можна вважати, що вся кількість нітроген оксидів викидається в атмосферне повітря. Таким чином впровадження рекомендованих складів розчинів для травлення поверхні вуглецевих сталей дозволяє на порядок скоротити викиди газоподібних токсичних речовин в атмосферне повітря під час травлення поверхні металу.

Крім безпосереднього екологічного ефекту зменшення викидів дає також економічний ефект. Зменшення об'ємів відпрацьованих розчинів супроводжується зменшенням витрат на їх очищення та сплати за викиди у навколишнє середовище очищених стічних вод.

Враховуючи, що перед очищенням стічних вод відпрацьовані розчини, що утворилися у різних технологічних операціях усереднюють, визначити конкретний економічний ефект впровадження запропонованих розчинів важко.

Впровадження запропонованих технологій дозволить скоротити сплату за викиди в атмосферне повітря нітроген оксидів.

Плату за викиди стаціонарними джерелами забруднення обчислюють згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 01.03.1999 р. №303 “Про затвердження порядку встановлення нормативів збору за забруднення навколишнього природного середовища і стягнення цього збору”.

Норматив збору за нітроген оксиди дорівнює 80 грн/тону.

Згідно з отриманими нами даними ТОВ «Машзавод» на рік викидає в атмосферне повітря, під час проведення хімічної обробки поверхні металів 203,7 кг нітроген оксидів. Впровадження рекомендованих технологій дозволить скоротити такі викиди на порядок, що буде супроводжуватись відповідним скороченням виплат.

3.3.3. Оцінювання ефективності запропонованих заходів на розсіювання у атмосферному повітрі забруднюючих газів

В наш час добре відомий взаємозв'язок між забрудненням навколишнього, в тому числі і промислового середовища, і передчасним старінням, зменшенням середнього продовження життя, підвищеною захворюваністю людей, які проживають або працюють в цих умовах [118-122].

За результатами порівняльного та медико-географічного аналізу протягом 1980÷1995 р.р. встановлено рівень захворюваності та смертності населення України в жилих районах, на території яких розташовуються промислові підприємства, зокрема гальванічні та травильні цехи. Зокрема, в Західному регіоні держави рівень захворюваності складає 184,3÷226,9 чол./на 100 тис. населення, а рівень смертності – 113,0÷142,9 чол./на 100 тис. населення. На сьогоднішній день рівень захворюваності і смертності зріс на 54 %. В Західному регіоні України захворювання, які в звичайних умовах притаманні зменшенням середнього продовження життя людей, – онкопухлини кісток та сполучних тканин, лімфатичних та кровотворних тканин, прямої кишки [121-122]. Клінічні спостереження, підтверджені

експериментальними дослідженнями, свідчать про шкідливу дію важких металів – свинцю, ртуті, міді, алюмінію, заліза. Збільшення частоти онкозахворювань в промислових регіонах також пов'язують з забрудненнями навколишнього середовища оксидами Феруму та Нітрогену, так як вони являються значимим ендogenous індукторами в організмі людей і тварин [118, 122].

Іони Феруму безпосередньо впливають на процеси мітозу, неспецифічну реакцію імунної системи, синтез колагена і ДНК. В зв'язку з тим, що клітини печінки, міокарда, підшлункової і щитовидної залози містять значні кількості трансфери нових рецепторів, вони чутливі до надлишкового вмісту заліза в організмі. Канцерогенний ефект заліза пов'язаний також з пошкодженням клітинних структур, стимуляцією розмноження і росту ракових клітин в умовах оптимального доступу заліза [123].

Для вирішення цієї проблеми необхідно вживати пріоритетних заходів онкопрофілактики, а саме:

- охорона навколишнього середовища від забруднень важкими металами;
- охорона вододжерел і ґрунту від антропогенного забруднення;
- охорона повітряного басейну від забруднення.

Незважаючи на те, що Чернівецька область має значні водні ресурси, водна проблема залишається актуальною. Це пов'язано, насамперед, із забрудненням водних об'єктів стічними водами, виснаженням підземних водоносних горизонтів, нераціональним витрачанням прісної води.

В результаті посилення природоохоронного контролю та збільшення об'єму робіт з реконструкції очисних споруд за рахунок коштів державних природоохоронних фондів та коштів підприємств намітилась тенденція до скорочення скидів забруднюючих (неочищених та недостатньо очищених) вод. Цьому сприяє посилення вимог щодо затвердження проектів норм

гранично-допустимого скидання забруднюючих речовин до водних об'єктів [1-4].

Проте низький відсоток повторного використання стічних вод та відходів призводить до надмірного розміщення їх у навколишньому середовищі. Згідно вимог санітарно-екологічної безпеки це спонукає до засмічення та забруднення земельних і водних ресурсів.

Одним із основних завдань щодо розвитку екологічної діяльності в Чернівецькій області – є впровадження нових чи удосконалених ресурсозберігаючих та безвідходних виробництв, налагодження використання відходів вторинної сировини.

Застосування запропонованих інгібіторів (сульфосаліцилова кислота, сечовина, ацетилсечовина, тіосемікарбазид, тіосечовина) призводить до зменшення швидкості розчинення металу на 30 % у порівнянні з відомими технологіями, що підвищує термін дії робочих розчинів. Це призводить до скорочення утворення забруднюючих речовин, які потрапляючи в навколишнє середовище забруднюють його. В рамках удосконалення технологічного процесу обробки поверхні металів з метою зменшення техногенного забруднення навколишнього природного середовища в роботі запропоновано використовувати відходи металів заліза та міді як сировину для виробництва отрутохімікатів, або мікродобрив в сільському господарстві (розділ 5).

Нітроген оксиди відносяться до помірно шкідливих газів. Вони володіють загально токсичною і подразливою дією. З ними пов'язані такі захворювання як катар верхніх дихальних шляхів, емфізема легенів, ангіна, фарингіт, пневмонія, бронхіт, туберкульоз. Зростає число ракових захворювань легенів, особливо в містах України, в яких промислові підприємства розташовані в жилих масивах [102-122].

В робочих зонах їх ГДК в перерахунку на NO_2 складає 5 мг/м^3 , а в приземному шарі середньодобова ГДК складає $0,085 \text{ мг/м}^3$ (за оновленими даними $0,2 \text{ мг/м}^3$).

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.

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) [124].

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 [§ 3.3] 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 [§ 3.3] 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.

В Чернівецькій області серед різних захворювань, 20% займають хвороби, що пов'язані з поганою екологічною ситуацією. Однією із причин появи цих захворювань – виробничі процеси, які безпосередньо пов'язані з забрудненням довкілля або порушенням природних ландшафтів. Вони можуть уражати людину, тварин та представників рослинного світу.

Тому необхідно виконувати заходи щодо значного зменшення впливу антропогенного навантаження на екосистеми, зокрема, промисловими підприємствами.

Вагомий соціально-екологічний ефект може дати впровадження розчинів рекомендованих нами складів на малих підприємствах, де працюють гальванічні цехи. Такі підприємства в м. Чернівці, як правило розташовуються в жилих зонах з високою щільністю заселення. Крім того, характер забудови житлових районів призводить до появи зон аеродинамічної тіні та циркуляційних зон, в яких забруднюючі речовини можуть накопичуватись. Тому, навіть відносно незначні викиди, що здійснюються такими підприємствами, які, як правило, не мають очисних споруд або ці очисні споруди не ефективні, здатні суттєво впливати на екологічну ситуацію в районах свого розташування. Для запобігання вказаної тенденції та для підвищення раціонального використання сировини необхідно впроваджувати більш екологічно безпечні технології.

Таким чином, при використанні пропонованих нами технологій значно скорочуються скиди важких металів у водні об'єкти та викиди токсичних газів атмосферу, що призведе до зменшення рівня захворювань серед населення та порушень життєдіяльності екосистем.

3.4. Висновки за розділом 3

Проведені дослідження дозволяють прогнозувати можливі напрямки підвищення екологічної безпеки процесів технологічної обробки поверхні металів шляхом ефективного застосування органічних сполук, що містять Нітроген- та Сульфуратоми. Встановлено, що застосування розчинів рекомендованого складу для проведення технологічних операцій, дозволяє значно поліпшити екологічні та технологічні характеристики процесу травлення поверхні металів. Це дозволяє рекомендувати до впровадження розроблені нами склади розчинів травлення вуглецевих сталей і полірування міді та її сплавів.

Використання створених розчинів технологічного травлення і очищення вуглецевих сталей та полірування виробів з міді і її сплавів має такі переваги, порівняно з тими, що використовуються на виробництві тепер:

- зменшуються викиди газоподібних забруднюючих речовин від 8-ми до 10-ти разів та утворення питомих об'ємів відпрацьованих розчинів від 3-х до 4-х разів;

- застосування запропонованих інгібіторів призводить до зменшення швидкості розчинення металу, що підвищує продуктивність робочих розчинів, суттєво поліпшується якість обробки поверхні металу;

- запропоновані склади розчинів характеризуються великою стабільністю, що виражається збільшенням терміну їх зберігання між операціями травлення до трьох місяців;

- використовуються доступні компоненти, що випускаються хімічною промисловістю України.

РОЗДІЛ 4

ОБГРУНТУВАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ДІЇ ЗАПРОПОНОВАНИХ РЕЧОВИН НА ЕКОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПРОЦЕСІВ ТРАВЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Для розробки науково обґрунтованих методів пошуку речовин, що здатні сповільнювати швидкість розчинення металу в агресивних середовищах під час проведення технологічної обробки їх поверхні необхідно було дослідити особливості дії рекомендованих речовин.

Для цього потрібно було визначити характер і ступінь їх адсорбції на поверхні металу та на продуктах їх корозії, а також дослідити, як рекомендовані речовини впливають на гранулометричний склад продуктів корозії, інтенсивність міжчастинкової взаємодії в гідро суспензіях [125-127].

Попередні дослідження показали [112] екологічну доцільність застосування інгібіторів в розчинах технологічної обробки поверхні металевих виробів. Введення до складу робочого розчину таких речовин дозволяє без принципового переобладнання технологічного процесу підвищити як екологічну безпеку його проведення (скорочення викидів нітроген оксидів та об'єму стічних вод) так і технологічних параметрів (швидкість розчинення металу, якість обробки поверхні) [128-129]. Разом з тим механізм дії запропонованих інгібіторів вивчено не достатньо.

Дія речовин, які використовують як інгібітори розчинення металу під час технологічної обробки металевих виробів, повинна відповідати екологічним та технологічним характеристикам проведення процесу травлення. Це дозволить зменшити антропогенне навантаження на довкілля.

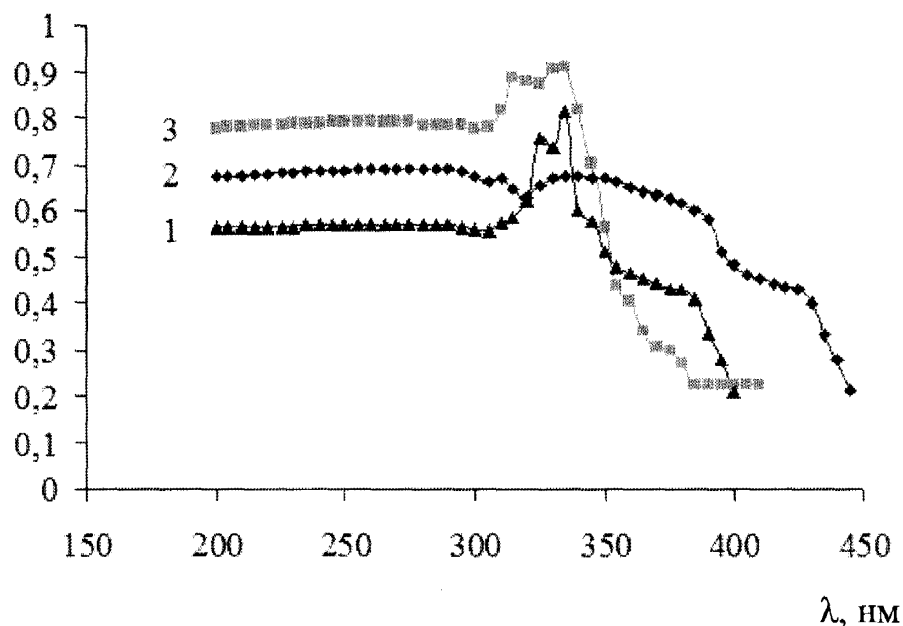
Ефективними засобами охорони довкілля від техногенного забруднення, зокрема, є вдосконалення екотехнологій інгібіторного захисту поверхні металу, з утилізацією відходів виробництва та споживання і забезпеченням синергізму дії компонентів у складів травильних розчинів [127-131].

Тому для розробки науково обґрунтованих рекомендацій щодо складу розчинів травлення, які повинні відповідати встановленим вимогам необхідно обґрунтувати особливості асоціативної дії обраних інгібіторів.

Досліджено прогнозовану асоціативну взаємодію в розчині травлення між інгібіторами 1-ої (сульфосаліцилова кислота) та 2-ої (сечовина, ацетилсечовина, піримідон, тіосемікарбазид) груп [132-133]; використано спектральний аналіз в області довжин хвиль $\lambda = 200 \div 400$ нм. Концентрації розчинів інгібіторів $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Аналіз результатів досліджень (рис. 4.1., 4.2.; табл. 4.1., 4.2.) дозволив зробити висновок, що піримідон і тіосемікарбазид у сукупності з сульфосаліциловою кислотою не утворюють асоціатив в розчині. Так як не спостерігається зміщення максимумів смуг поглинання між досліджуваними речовинами, то можна зробити висновок, що на поверхні металу вони адсорбуються як окремі молекули.

D



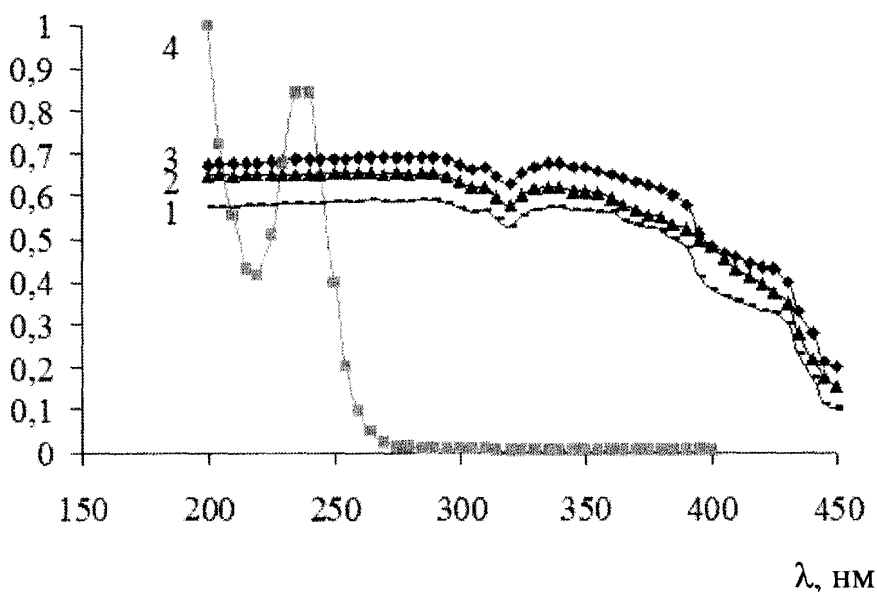
1 – піримідон; 2 – сульфосаліцилова кислота; 3 – сульфосаліцилова кислота і піримідон ($C_{\text{суміші}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³).

Рисунок 4.1. – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів піримідону, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші

Таблиця 4.1. – Спектральні характеристики розчинів піримідону, сульфосаліцилової кислоти та суміші сульфосаліцилової кислоти і піримідону

Речовина	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon$
сульфосаліцилова кислота	337,5	4,83
піримідон	337,0	5,06
піримідон і сульфосаліцилова кислота	337,5	4,90

D



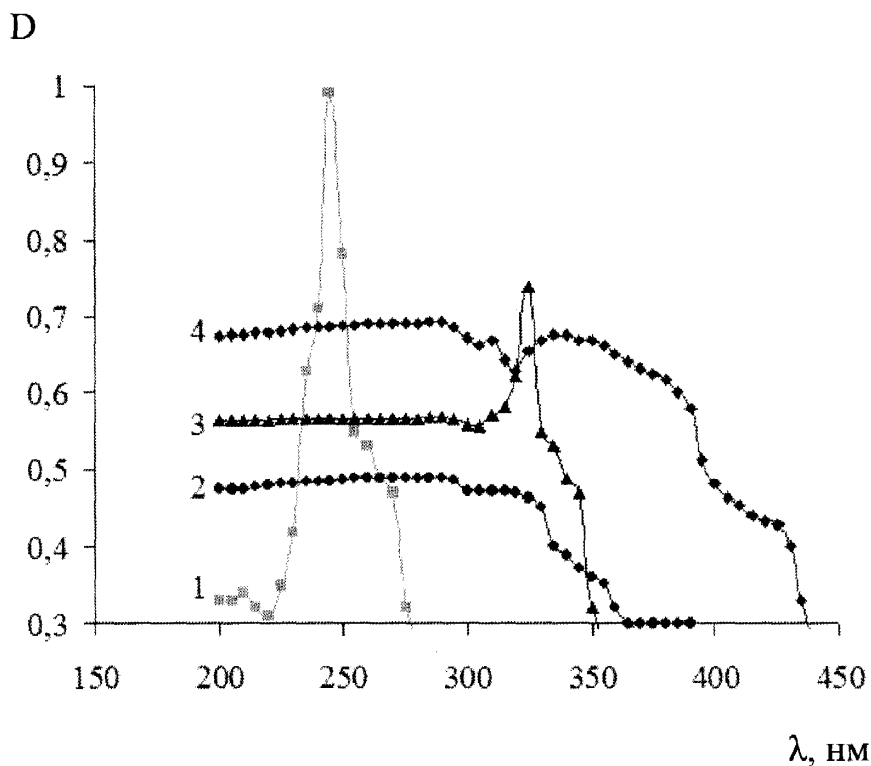
1 – тіосемікарбазид (у кислому середовищі); 2 – сульфосаліцилова кислота і тіосемікарбазид ($C_{\text{суміші}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³); 3 – сульфосаліцилова кислота; 4 – тіосемікарбазид.

Рисунок 4.2. – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів тіосемікарбазиду, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші

Таблиця 4.2. – Спектральні характеристики розчинів тіосемікарбазиду, сульфосаліцилової кислоти та суміші сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду.

Речовина	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon$
сульфосаліцилова кислота	337,5	4,83
тіосемікарбазид	237,5	4,92
сульфосаліцилова кислота і тіосемікарбазид	338,0	4,79

Досліджено, що між сульфосаліциловою кислотою і сечовиною відбувається асоціативна взаємодія (рис 4.3., табл. 4.3.), що призводить до батохромного зміщення їх максимумів смуг поглинання на 80 нм порівняно із розчином сечовини та гіпсохромного зміщення на 12,5 нм порівняно із розчином сульфосаліцилової кислоти [132-133].



1 – сечовина; 2 – сечовина (у кислому середовищі); 3 – сульфосаліцилова кислота і сечовина ($C_{\text{суміші}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³); 4 – сульфосаліцилова кислота.

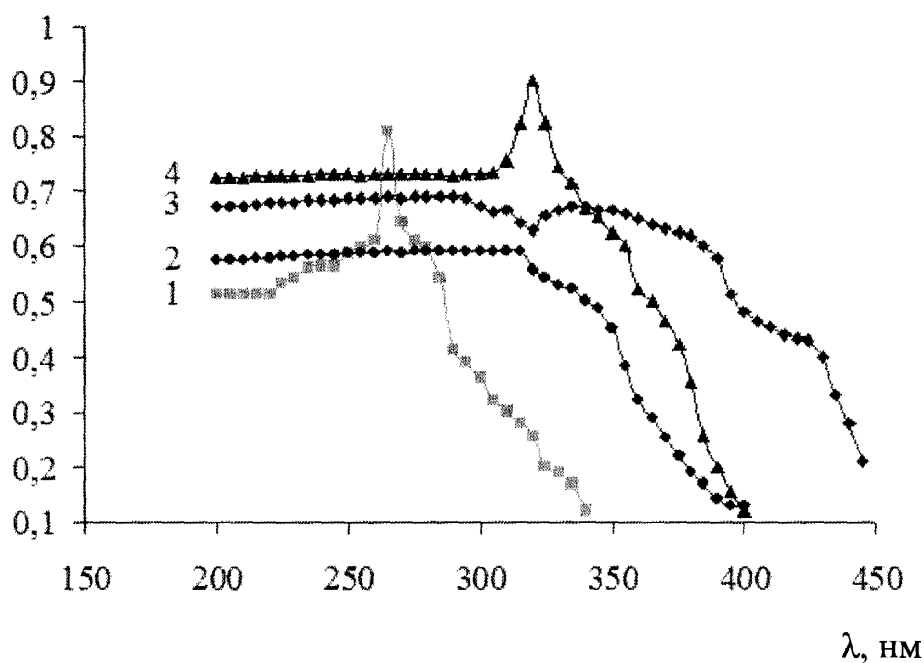
Рисунок 4.3. – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів сечовини, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші

Таблиця 4.3. – Спектральні характеристики розчинів сечовини, сульфосаліцилової кислоти та суміші сульфосаліцилової кислоти і сечовини.

Речовина	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon$
сульфосаліцилова кислота	337,5	4,83
сечовина	245,0	4,99
сечовина і сульфосаліцилова кислота	325,0	4,87

Показано, що сульфосаліциловою кислотою і ацетилсечовиною також відбувається асоціативна взаємодія (рис 4.4., табл. 4.4.), що призводить до батохромного зміщення максимумів їх смуг поглинання на 55 нм порівняно із розчином ацетилсечовини та гіпсохромного зміщення на 17,5 нм порівняно із розчином сульфосаліцилової кислоти [132-133].

D



1 – ацетилсечовина; 2 – ацетилсечовина (у кислому середовищі); 3 – сульфосаліцилова кислота; 4 – сульфосаліцилова кислота та ацетилсечовина ($C_{\text{суміші}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³).

Рисунок 4.4. – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів ацетилсечовини, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші

Таблиця 4.4. – Спектральні характеристики розчинів ацетилсечовини, сульфосаліцилової кислоти та суміші сульфосаліцилової кислоти та ацетилсечовини.

Речовина	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lg \epsilon$
сульфосаліцилова кислота	337,5	4,83
ацетилсечовина	265,0	4,91
ацетилсечовина і сульфосаліцилова кислота	320,0	4,95

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. При наближенні до поверхні розділу фаз, по мірі зростання енергії взаємодії між функціональними групами молекул інгібіторів та активними центрами на поверхні металу, асоціативна взаємодія між молекулами зменшується, асоціат розпадається і формування адсорбційного шару відбувається за рахунок індивідуальних молекул (підтвердження даними з вивчення адсорбції речовин (розділ 4, § 4.1.)).

Це призводить до зменшення розчинення поверхні металу, скорочення викидів токсичних нітроген оксидів та об'ємів відпрацьованих розчинів і, як наслідок, до покращення екологічних та технологічних параметрів рекомендованих розчинів травлення поверхні сталі та як наслідок до зменшення техногенного забруднення об'єктів довкілля.

4.1. Адсорбція інгібуючих речовин та їх похідних на сталях Ст10, Ст3 і ферум оксидах

Забруднення навколишнього природного середовища 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 [128, 134].

Під час травлення поверхні металевих конструкцій відбуваються викиди в атмосферу токсичних газів та скиди в природні водойми відпрацьованих розчинів, що забруднені іонами важких металів. Одним із перспективних методів попередження такого забруднення об'єктів довкілля є підбір органічних доданків у розчини кислотного травлення, які адсорбуючись на поверхні металів, зменшують його розтравлення. Це призведе до зниження шкідливих викидів та скидів у навколишнє природне середовище.

В своїй роботі ми намагалися розв'язати одну із цих екологічних проблем, а саме зменшення утворення нітроген оксидів та об'ємів стічних вод, що утворюються внаслідок технологічної обробки поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів. Для цього необхідно було вивчити адсорбуючі і диспергуючі властивості запропонованих нами речовин в якості інгібіторів.

Як показано вище (див. розділ 3), сечовина та її похідні (ацетилсечовина, піримідон), а також тіосемікарбазид дозволяють значно сповільнити швидкість розчинення сталі в кислому середовищі, що підвищує екологічну безпеку технологічного процесу. У розділі 3 також описано, що зазначені речовини найефективніше діють разом із сульфосаліциловою кислотою [96-98, 100-102, 104-106, 110-112]].

Під час очищення поверхні, молекули органічних доданків (сульфосаліцилова кислота, сечовина, ацетилсечовина, піримідон, тіосемікарбазид), адсорбуючись на поверхні неушкодженого металу і на частинках іржі та бруду, здатні створити позитивний розклинюючий тиск, що полегшує відділення частинок [96, 101]. Це призводить до звільнення поверхні контакту продуктів корозії із розчином, прискорюючи їх розчинення. Диспергуюча дія досліджуваних інгібіторів недостатня для

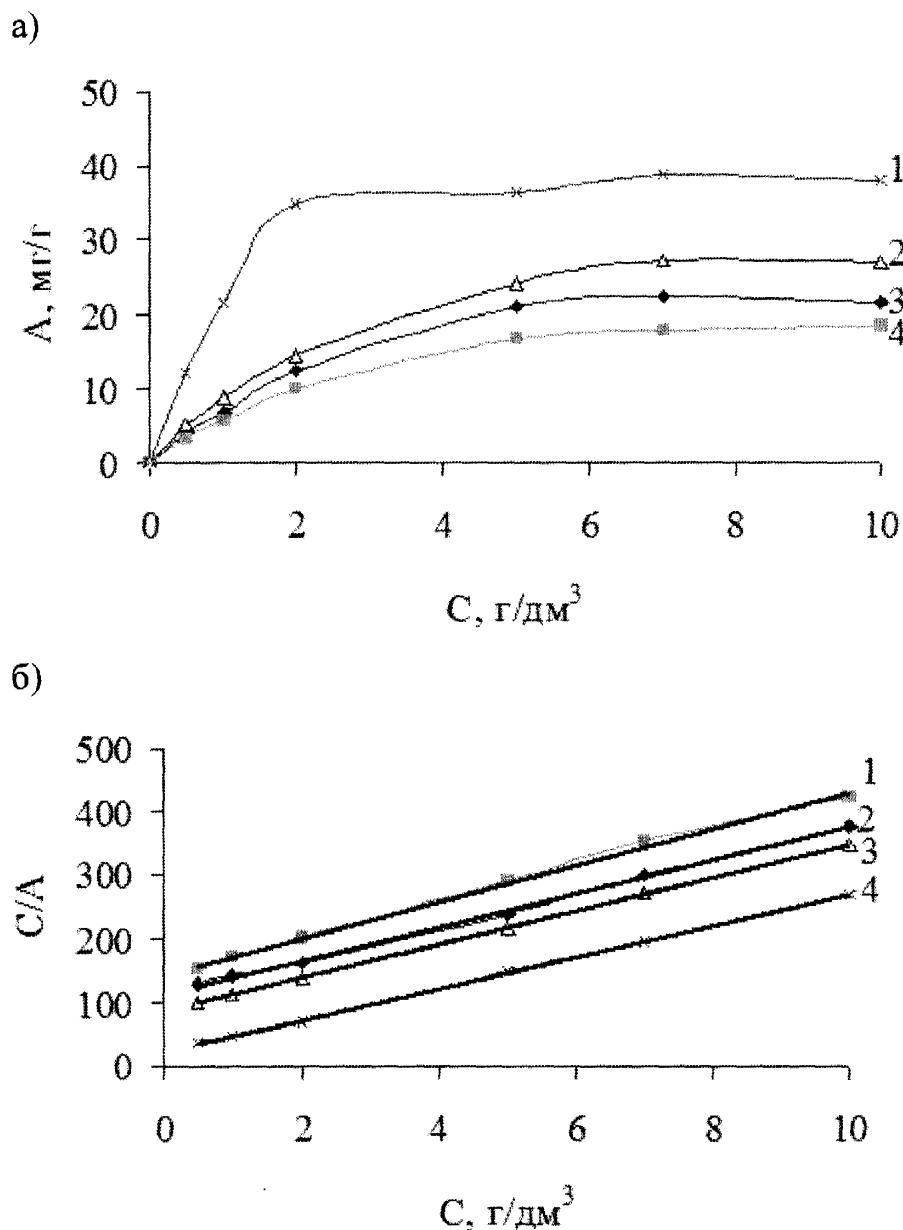
руйнації кристалічної ґратки металу. Адсорбційний шар, що утворюється на поверхні, захищає його від взаємодії з кислотами.

З метою вивчення особливостей дії інгібіторів нами проведені дослідження адсорбції сульфосаліцилової кислоти, тіосемікарбазиду, сечовини, ацетилсечовини та піримідону на порошках заліза (х.ч.), сталі Ст10, ферум (II) оксиді (ч.д.а.) та ферум(III) оксиді (ч.д.а.).

Нами з'ясовано, що більші значення адсорбції сульфосаліцилової кислоти, спостерігаються на продуктах корозії заліза та сталі. На ферум(II) оксиді значення адсорбції значно вище, що може бути зумовлено утворенням донорно-акцепторних зв'язків між атомами кисню у молекулі добавки та атомами заліза. На поверхні ферум(III) оксиду адсорбція сульфосаліцилової кислоти відбувається у меншій мірі, що пов'язано зі зміною електронегативності атома заліза [96], а також з його екрануванням атомами кисню, які містяться у оксиді (рис. 4.5 а).

На порошках заліза і сталі Ст10 адсорбція відбувається у меншій мірі порівняно зі значеннями, отриманими для оксидів. Це зумовлено, імовірно, тим, що поверхня цих адсорбентів (залізо, сталь Ст10) більш однорідна, і внаслідок цього на ній менше активних центрів, на яких може закріпитися молекула адсорбата. Якщо врахувати меншу питому поверхню порошоків заліза та сталі Ст10 ($1,3 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$), то можна стверджувати, що густина адсорбційного шару у цьому випадку не набагато менша, ніж на продуктах корозії [96-101, 125].

Інгібуюча дія сульфосаліцилової кислоти зумовлена утворенням на поверхні металу щільного адсорбційного шару. Адсорбція має мономолекулярний характер. Це підтверджено відповідністю отриманих експериментальних даних (рис. 4.5. б). Лінійність залежності свідчить про відповідність рівнянню Ленгмюра [96].



а) 1 – FeO, 2 – Fe₂O₃, 3 – Fe, 4 – Ст10; б) 1 – Ст10, 2 – Fe, 3 – Fe₂O₃, 4 – FeO

Рисунок 4.5. – а) Ізотерми адсорбції сульфосаліцилової кислоти порошками заліза, вуглецевої Ст10, ферум(ІІІ) оксиду, ферум(ІІ) оксиду; б) залежність $C_p/A - C$ для сульфосаліцилової кислоти (лінійність залежності свідчить про відповідність рівнянню Ленгмюра)

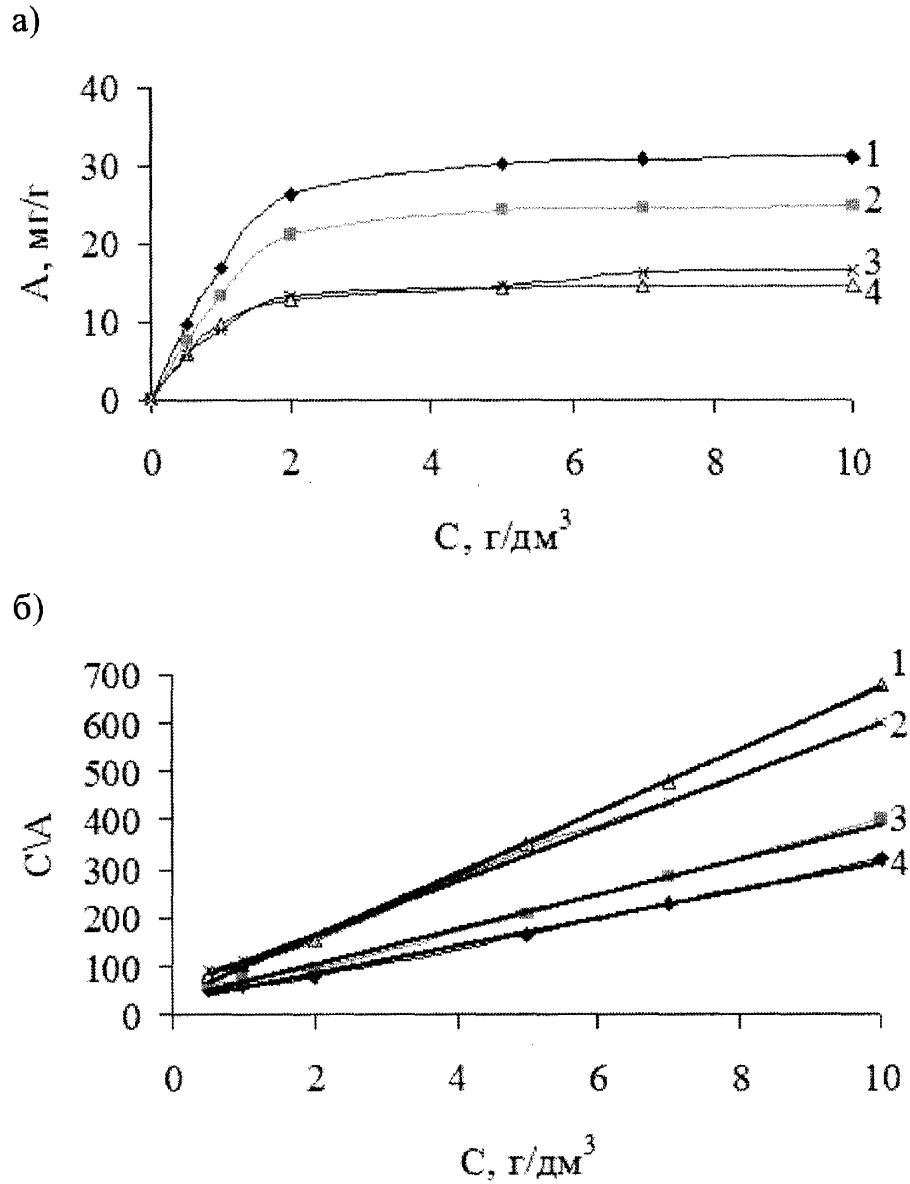
Інгібіторами 2-ої групи нами використані низькомолекулярні речовини. Очевидно, вони здатні адсорбуватись у проміжках між великими молекулами сульфосаліцилової кислоти, тоді, як за рахунок стеричних умов наступна молекула сульфосаліцилової кислоти не може підійти до поверхні і

зафіксуватися на ній. Враховуючи, що адсорбція відбувається в першу чергу на активних центрах, значна частина площі металу залишатиметься незахищеною. Молекули сульфосаліцилової кислоти розташовуються на активних центрах, що, як правило, враховуючи певну шершавість поверхні, є виступами та заважають іншим молекулам адсорбуватись у проміжках, які відповідають поглибленням і мікротріщинам. Внаслідок цього відбувається їх розтравлення й утворення каверн [96, 101].

Скорочення розчинення поверхні металу в розчинах, які містять запропоновані нами речовини зумовлено утворенням на поверхні металу адсорбційного шару. Ефективність захисної дії речовин визначається щільністю адсорбційного шару. Чим більше активних центрів на поверхні металу блокуються молекулою інгібітору, тим менша площа ділянок на його поверхні, які піддаються негативному впливу кислот. Тобто, скорочення продуктивного розчинення металу призводить до зменшення питомих викидів нітроген оксидів та скидів стічних вод у навколишнє природне середовище. Це покращує екологічні та технологічні параметри проведення процесу та зменшує техногенне навантаження на довкілля.

Молекули інгібіторів, адсорбуючись на незахищених ділянках поверхні, підвищують ступінь заповнення адсорбційного шару. Взаємодія між молекулами інгібіторів 1-ої та 2-ої груп в адсорбційному шарі може зводитись до дисперсійної, а це призведе до покращення екологічних характеристик процесу технологічного травлення сталей Ст10, Ст3.

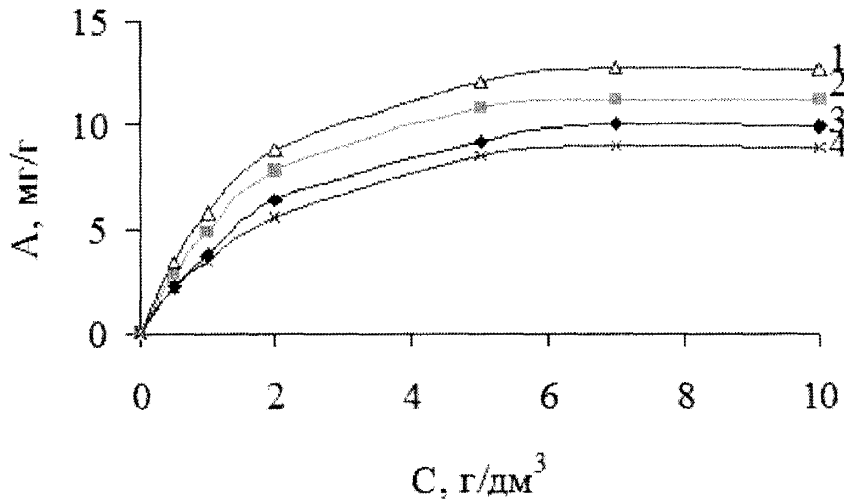
Аналіз рисунків 4.6 (а, б) – 4.9 (а, б) дозволяє говорити про найкращу адсорбцію ацетилсечовини, на відміну від інших речовин, на поверхні металів. Це зумовлено наявністю у її молекулах двох атомів Оксигену, які здатні утворювати донорно-акцепторні зв'язки з атомами Феруму.



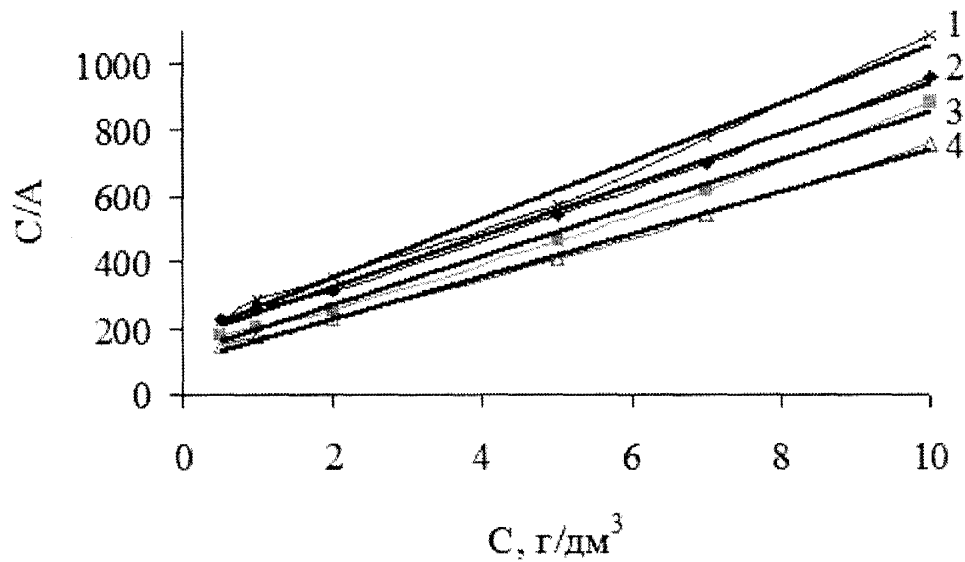
а) 1 – Fe, 2 – Ст10, 3 – FeO, 4 – Fe₂O₃; б) 1 – Fe₂O₃, 2 – FeO, 3 – Ст10, 4 – Fe

Рисунок 4.6. – а) Ізотерми адсорбції ацетилсечовини порошками заліза, вуглецевої сталі Ст10, ферум(III) оксиду, ферум(II) оксиду; б) залежність $C_p/A - C$ для ацетилсечовини (лінійність залежності свідчить про відповідність рівнянню Ленгмюра)

а)



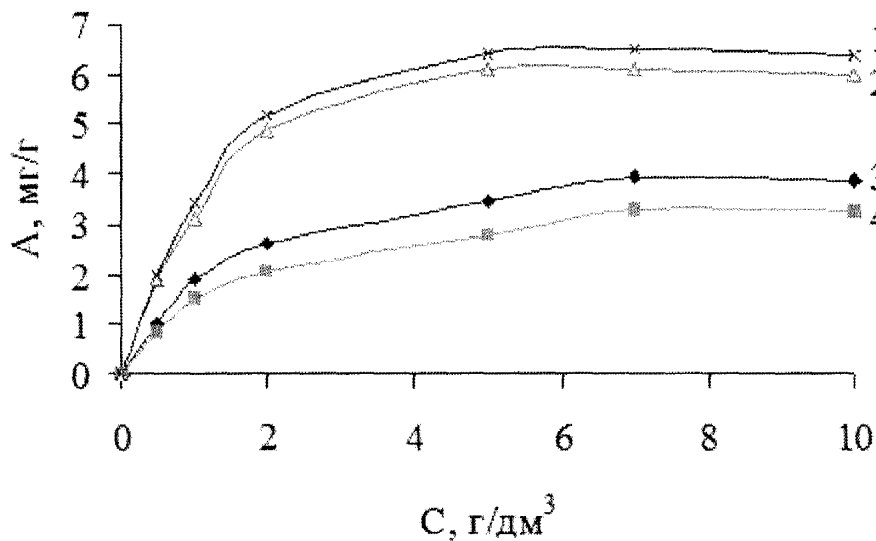
б)



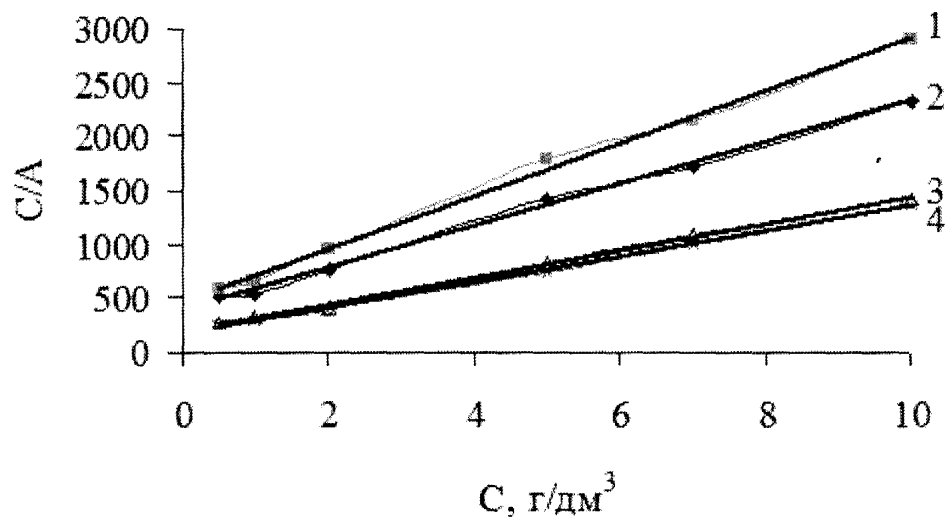
а) 1 – FeO, 2 – Fe₂O₃, 3 – Fe, 4 – Ст10; б) 1 – Ст10, 2 – Fe, 3 – Fe₂O₃, 4 – FeO

Рисунок 4.7. – а) Ізотерми адсорбції сечовини порошками заліза, вуглецевої сталі Ст10, ферум(III) оксиду, ферум(II) оксиду; б) залежність $C_p/A - C$ для сечовини (лінійність залежності свідчить про відповідність рівнянню Ленгмюра)

а)

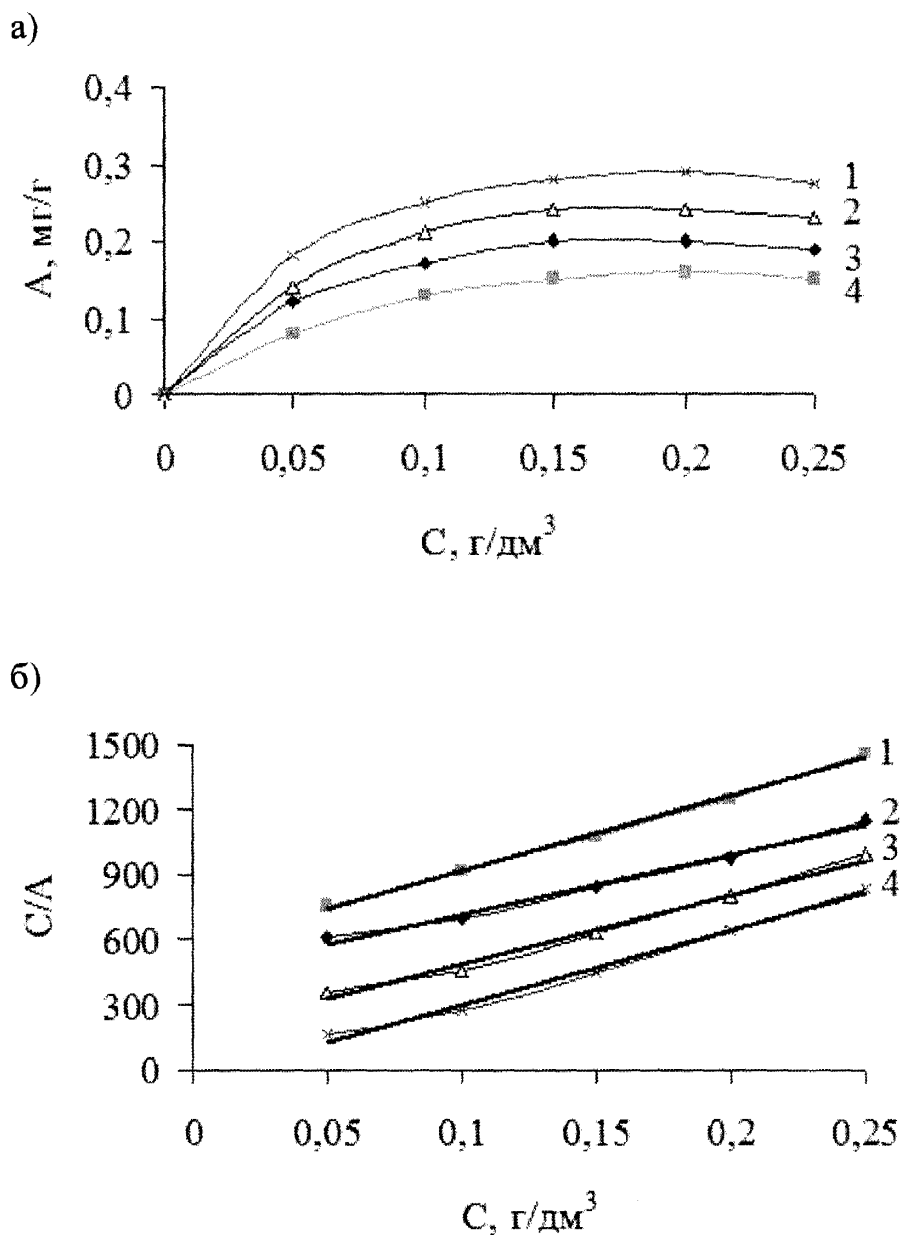


б)



а) 1 – FeO, 2 – Fe₂O₃, 3 – Fe, 4 – Ст10; б) 1 – Ст10, 2 – Fe, 3 – Fe₂O₃, 4 – FeO

Рисунок 4.8. – а) Ізотерми адсорбції піримідину порошками заліза, вуглецевої сталі Ст10, ферум(III) оксиду, ферум(II) оксиду; б) залежність C/A – C для піримідину (лінійність залежності свідчить про відповідність рівнянню Ленгмюра)



а) 1 – FeO, 2 – Fe₂O₃, 3 – Fe, 4 – Ст10; б) 1 – Ст10, 2 – Fe, 3 – Fe₂O₃, 4 – FeO

Рисунок 4.9. – а) Ізотерми адсорбції тіосемікарбазиду порошками заліза, вуглецевої сталі Ст10, ферум(III) оксиду, ферум(II) оксиду; б) залежність $C/A - C$ для тіосемікарбазиду (лінійність залежності свідчить про відповідність рівнянню Ленгмюра)

За здатністю адсорбувати сечовину, піримідон і тіосемікарбазид адсорбенти розташували у такий ряд:

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

Розташування адсорбентів у такій послідовності доводить, що прискорення очищення поверхні металевих виробів від частинок іржі та бруду відбувається за рахунок адсорбції молекул сульфосаліцилової кислоти на поверхні очищеного металу.

Враховуючи будову та розміри циклопохідної сечовини (піримідину), можна стверджувати, що дія вказаної речовини зумовлена в значній мірі створенням додаткового розклинюючого тиску між поверхнею металу та частинками іржі і бруду. Великі розміри молекули дозволяють цій речовині адсорбуватися сумісно з молекулами сульфосаліцилової кислоти, утворюючи спільний адсорбційний шар, але імовірність заповнення ними вільних ділянок на поверхні металу незначна (рис. 4.8 а, б).

Молекули сечовини та тіосемікарбазиду, навпаки, мають менші геометричні розміри, і їх дія як інгібіторів розчинення може бути зумовлена саме утворенням на поверхні металу щільнішого адсорбційного шару (рис. 4.7 а, б та 4.9 а, б), який зменшує непродуктивне розчинення металу.

На ферум оксидах адсорбція сульфосаліцилової кислоти, сечовини, тіосемікарбазиду та піримідину значно ефективніша, що може бути зумовлено утворенням водневих зв'язків між атомами водню у молекулі добавки та атомами кисню у оксидах заліза.

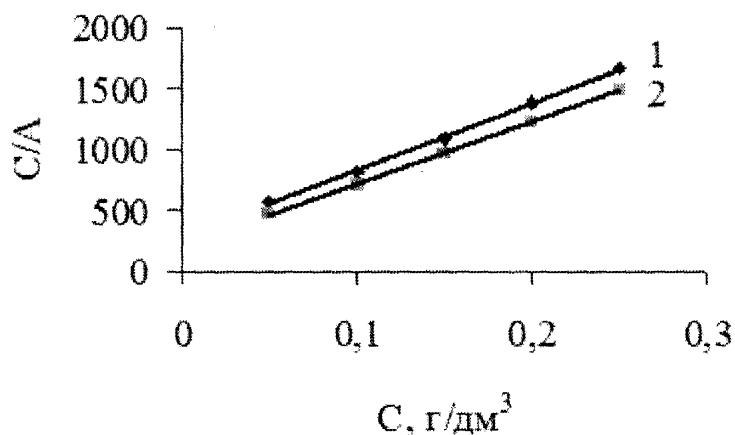
Отже сечовина, піримідон і тіосемікарбазид мають не тільки хороші адсорбуючі, але і диспергуючі властивості, а це призводить до поліпшення екологічних та технологічних характеристик створених розчинів хімічного травлення [96, 101].

Проведені дослідження показали, що вплив рекомендованих речовин на екологічні та технологічні параметри процесу хімічної обробки металу значною мірою визначається їх здатністю адсорбуватись на його поверхні. Механізм адсорбції здійснює суттєвий вплив на екологічну безпеку запропонованої технології, що призводить до зменшення обсягів утворення відпрацьованих розчинів у процесі травлення, скорочення викидів токсичних нітроген оксидів. І як наслідок, поліпшення екологічної безпеки довкілля.

4.2. Адсорбція інгібуючих речовин порошками міді

Проведені дослідження дозволяють говорити, що найкращі екологічні та технологічні показники процесу полірування міді та її сплавів досягаються у розчинах, у яких в якості інгібуючих та блискоутворюючих добавок використовували тіосечовину та тіосемікарбазид [110-112]. Для визначення оптимальної концентрації добавок, за яких скорочуються утворення нітроген оксидів та питомі кількості відпрацьованих розчинів досліджували адсорбцію цих речовин на поверхні порошку міді з питомою поверхнею $1,8 \div 2,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

Дослідження адсорбції добавок на поверхні металу дозволяють говорити, що вона має мономолекулярний характер (рис. 4.12). Це підтверджується ходом ізотерм адсорбції Ленгмюра (рис. 4.12). Експериментальні залежності лінійні у координатах $C/A - C$, вказуючи на те, що цей процес описується рівнянням Ленгмюра для мономолекулярної адсорбції [25, 51, 114-116].

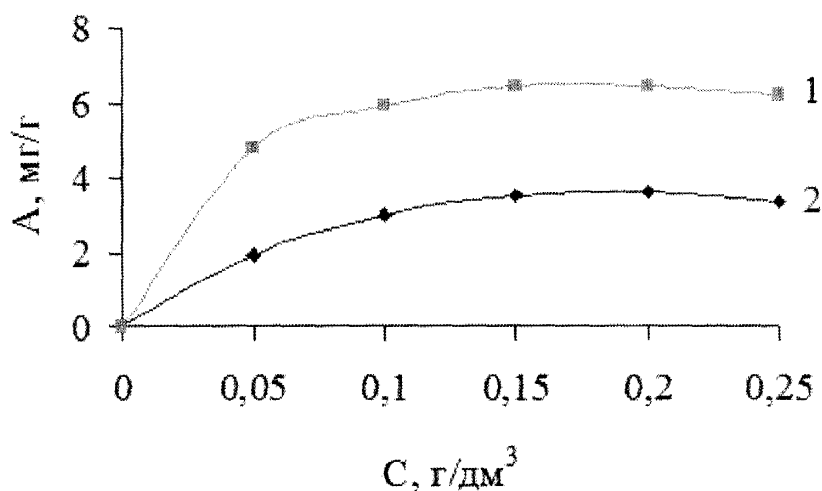


1 – тіосечовина; 2 – тіосемікарбазид

Рисунок 4.12 – Залежність $C/A - C$ на порошках міді (лінійність залежності свідчить про відповідність рівняння Ленгмюра)

Тіосечовина й тіосемікарбазид створюють щільний адсорбційний шар на поверхні металу за концентрації менше 1 г/дм^3 . Імовірно формування адсорбційного шару за рахунок адсорбції індивідуальних молекул речовини.

Значення максимальної адсорбції тіосечовини дещо більші, ніж для тіосемікарбазиду, і адсорбційний шар формується за менших концентрацій (рис.4.13). На характер і величину адсорбції впливає геометричний розмір і будова молекул речовин. Менші розміри молекул тіосечовини дозволяють її молекулам легше утворювати щільний адсорбційний шар, оскільки вони практично не зазнають стеричних ускладнень під час фіксації молекул на поверхні.



1 – тіосечовини, 2 – тіосемікарбазиду

Рисунок 4.13 – Ізотерми адсорбції тіосечовини і тіосемікарбазиду порошками міді

Тіосемікарбазид має меншу адсорбційну здатність, що зумовлено більшими розмірами молекули. Водночас, як з'ясовано, саме ця речовина ефективніше гальмує процеси розчинення міді у розчині полірування, покращуючи екологічні та технологічні показники проведення процесу. Очевидно, ефективність дії вказаної речовини зумовлена оптимальним співвідношенням лінійних розмірів молекули з кількістю функціональних груп. Наявність у складі молекули аміно- та тіогруп призводить до її надійної та швидкої фіксації на різних центрах, утворюючи щільний захисний шар на поверхні металу [110-112].

Дослідження адсорбції на поверхні дрібнодисперсних порошків латуні повністю підтвердили результати отримані на порошках міді. Це дозволяє

стверджувати, що механізм дії інгібуючих речовин при проведенні хімічної обробки зразків міді та латуні цілком аналогічний.

Отже, проведені дослідження дозволяють говорити, що позитивний вплив рекомендованих речовин на екологічні та технологічні параметри процесу хімічної обробки металу значною мірою визначається їх здатністю адсорбуватись на поверхні металу. Отже, процес адсорбції суттєво впливає на екологічну безпечність пропонованої технології, що призводить до зменшення утворення відпрацьованих розчинів у процесі травлення, скорочення обсягів викидів NO_x в атмосферу.

4.3. Вплив сульфосаліцилової кислоти, ацетилсечовини, тіосемікарбазиду на агрегативну та седиментаційну стійкість гідросуспензій сталі Ст10 і продуктів її корозії

Як уже було зазначено швидке розчинення поверхні сталей погіршує екологічні показники технологічного процесу травлення. Це призводить до утворення великої кількості відпрацьованих розчинів і промивних вод, які містять сполуки Феруму та надмірного виділення в атмосферу нітроген оксидів. Сполуки Феруму та Нітроген оксиди відносяться до речовин II класу небезпеки.

Так, сполуки Феруму у питній воді змінюють її органолептичні показники й, часто, роблять непридатною для вживання. Гранично-допустима концентрація іонів Fe^{3+} у водах водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористування дорівнює 0,5 мг/л.

Надмірне надходження сполук Феруму з продуктами харчування також може бути причиною отруєння людини. З огляду на це вміст Феруму у ґрунтах не повинен перевищувати 0,42%; вміст сполук Феруму у стічних водах, які використовують для зрошення земель, може змінюватися від 15 до 70 мг/л [123, 135].

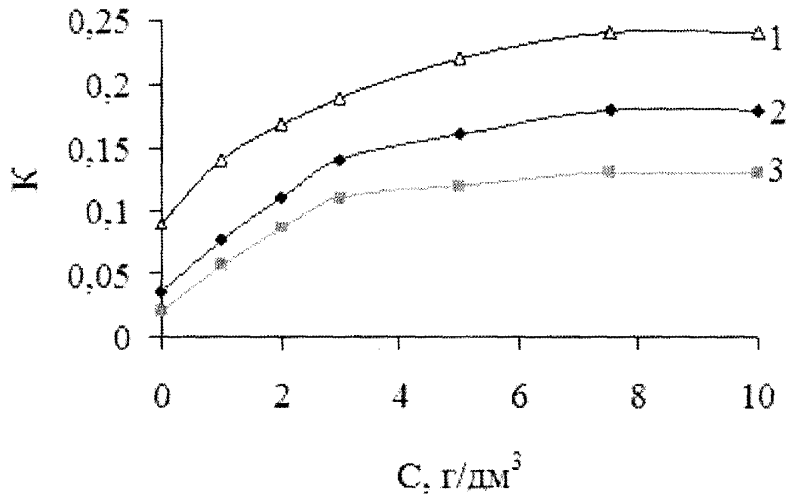
Нітроген оксиди NO_x (NO , NO_2) – одні із небезпечних забруднюючих речовин атмосферного повітря. На ці сполуки встановлені дуже низькі ГДК у всіх промислово розвинутих країнах. Попадаючи з підземними водами в річки і озера, розчинені в воді мінерали, а також підкислена вода призводять до загибелі всього живого. Забруднення повітря нітроген оксидами наносить значний негативний вплив на здоров'я людини [135].

Для запобігання надмірного розчинення металу виробу та зменшення викидів та скидів забруднюючих речовин у атмосферу та гідросферу під час технологічної обробки його поверхні до робочих розчинів вводили речовини, здатні сповільнити швидкість розчинення металу. З'ясовано [102, 110], що такими властивостями під час травлення поверхні виробів зі сталі володіють сульфосаліцилова кислота, ацетилсечовина, тіосемікарбазид. Показано, що тільки комплексна дія речовин “сульфосаліцилова кислота – ацетилсечовина” або “сульфосаліцилова кислота – тіосемікарбазид” призводить до поліпшення екологічних та технологічних параметрів процесу. Захисна дія речовин зумовлена адсорбцією молекул добавок на поверхні металу та на продуктах корозії. В ряді випадків значення адсорбції обраних речовин краще саме на продуктах корозії. За умови, що дія інгібіторів зводиться до утворення захисної плівки, швидкість розчинення продуктів корозії буде уповільнюватися, що повинно призвести до погіршення експлуатаційних характеристик робочого розчину. Нами встановлено [102, 110], що введення рекомендованих речовин зменшує час проведення хімічної обробки поверхні, причому якість обробки не погіршується. Імовірно, цей ефект досягається за рахунок впливу використовуваних речовин на агрегативну та седиментаційну стійкість частинок продуктів корозії та на інтенсивність процесів взаємодії частинок продуктів корозії як між собою, так і з поверхнею металу. Продукти корозії – дрібнодисперсні частинки, що утворюють агрегати за рахунок механічної взаємодії. Дрібнодисперсний склад зумовлює певні ускладнення під час їх змочування водою чи робочим розчином. Рідка фаза нездатна швидко проникнути у міжчастинковий простір, що зумовлено як її

поверхневим натягом, так і наявністю на частинках адсорбованого шару компонентів повітря, який зумовлює певну гідрофобізацію поверхні частинок. Наявність у розчині речовин, які хімічно споріднені з частинками дисперсної фази, полегшує процес змочування їх поверхні. Адсорбційне ж модифікування змінює їх фізико-хімічні характеристики та впливає на міжчастинкову взаємодію, що тією чи іншою мірою спричинятиме зміни процесу хімічної обробки поверхні металу. Збільшення площі контакту продуктів корозії призводить до швидшого їх розчинення, що дозволяє значно скоротити непродуктивні втрати кислот, і крім того призводить до зменшення кількостей нітроген оксидів, що утворюються під час процесу, та питомих об'ємів стічних вод [12, 14, 125].

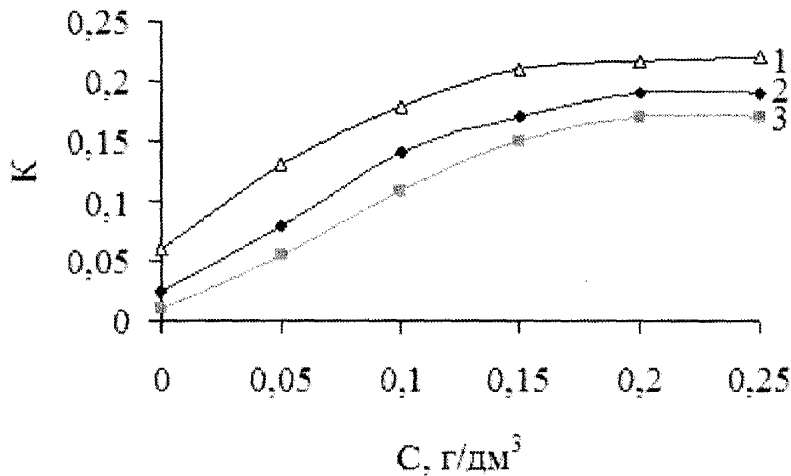
Нами досліджено вплив деяких речовин (сульфосаліцилова кислота, ацетилсечовина, тіосемікарбазид) та їх комбінації на агрегативну стійкість водних суспензій ферум оксидів і продуктів корозії, значення електрокінетичного потенціалу (ζ) частинок. Також досліджена інтенсивність взаємодії частинок продуктів корозії з металевою поверхнею (залізо, сталь).

Встановлено, що введення індивідуальних речовин і їх комбінацій, призводить до збільшення седиментаційної стійкості дисперсних систем (рис. 4.14. – 4.18.). Це свідчить про диспергацію частинок дисперсної фази, їх агрегатів та збільшення площі контакту продуктів корозії з розчином хімічної обробки. Імовірно, враховуючи нестійкість агрегатів частинок і наявність мікротріщин у частинках, що під час адсорбції вказаних речовин на поверхні таких агрегатів відбувається збільшення розклинюючого тиску, що призводить до їх руйнування. У всіх випадках (рис. 4.14. – 4.18.) спостерігали встановлення постійного значення K . Це свідчить про те, що з певного значення концентрації добавки міжмолекулярна взаємодія між їх молекулами стає переважаючою, призводячи до зменшення ефективності їх дії. Найкраще диспергуються оксиди заліза, менше – продукти корозії, що зумовлено наявністю в них фрагментів окалини, яка має кристалічну будову і характеризується більшою механічною стійкістю [136].



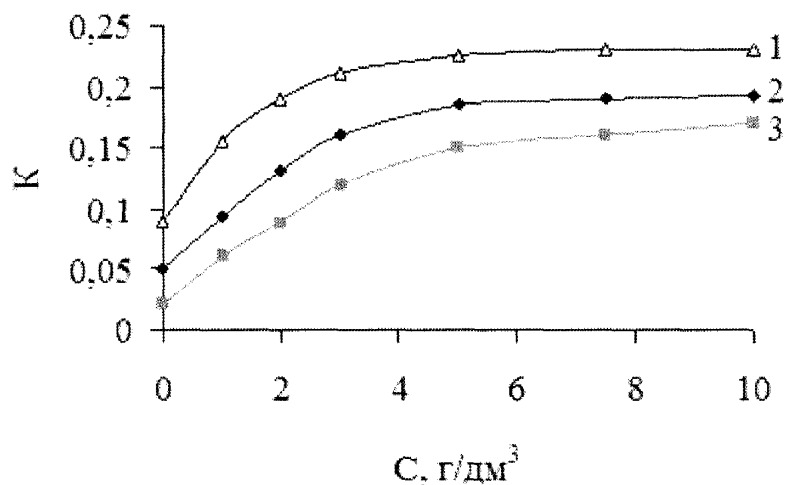
1 – продукти корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO

Рисунок 4.14. – Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості K продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe_2O_3 , FeO від концентрації сульфосаліцилової кислоти



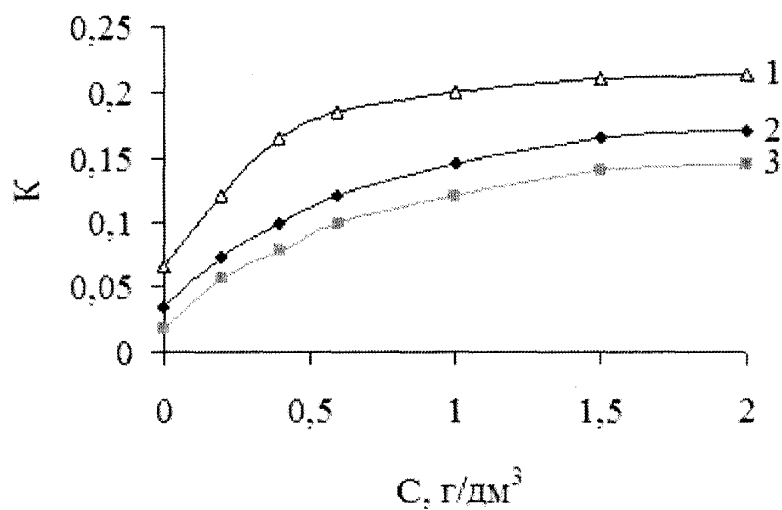
1 – продукти корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO

Рисунок 4.15. – Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості K продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe_2O_3 , FeO від концентрації тіосемікарбазиду



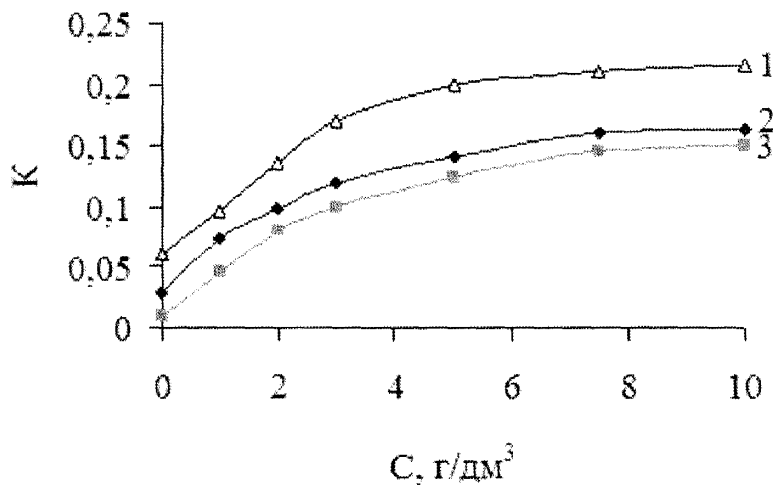
1 – продукти корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO

Рисунок 4.16. – Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості К продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO від концентрації сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду



1 – продукти корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO

Рисунок 4.17. – Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості К продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe_2O_3 , FeO від концентрації ацетилсечовини



1 – продукти корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeO

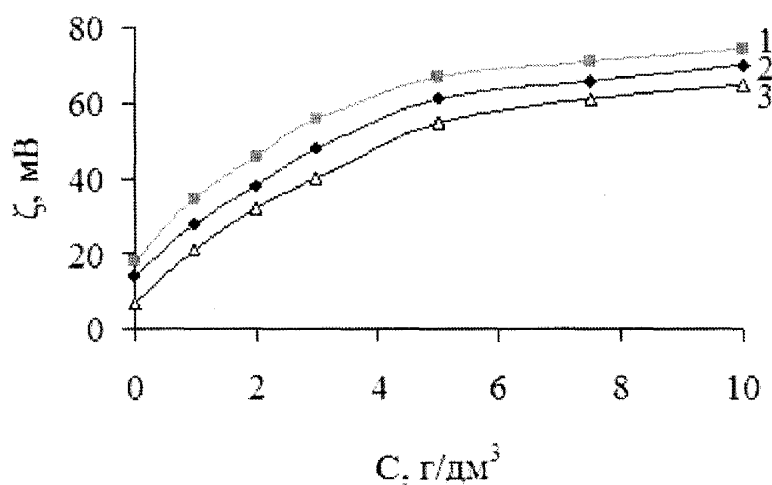
Рисунок 4.18. – Залежність коефіцієнта седиментаційної стійкості K продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe_2O_3 , FeO від концентрації сульфосаліцилової кислоти і ацетилсечовини

Зазначимо, що за комбінованої дії речовин (сульфосаліцилова кислота – ацетилсечовина, сульфосаліцилова кислота – тіосемікарбазид) спостерігається зменшення інтенсивності диспергуючої дії. Водночас саме сумісна дія обраних речовин дозволяє максимально сповільнити швидкість розчинення металу та зменшити утворення забруднюючих речовин. За певного співвідношення компонентів добавок досягається оптимальний режим обробки поверхні металу, коли інгібітори захищають метал і в достатній мірі здатні диспергувати продукти корозії.

Отримані результати дозволили стверджувати, що збереження ефективності розчину зумовлене саме диспергуючою дією рекомендованих добавок на продукти корозії. Це призводить до збільшення площі контакту між частинками ферум оксидів і робочим розчином і, як наслідок, до збільшення швидкості їх розчинення в кислому середовищі. Формування адсорбційного шару на поверхні металу, який має кристалічну ґратку, не може призвести до його руйнації, і адсорбційна плівка відіграє винятково захисну дію, перешкоджаючи проходженню реакції між кислотою і металом [136].

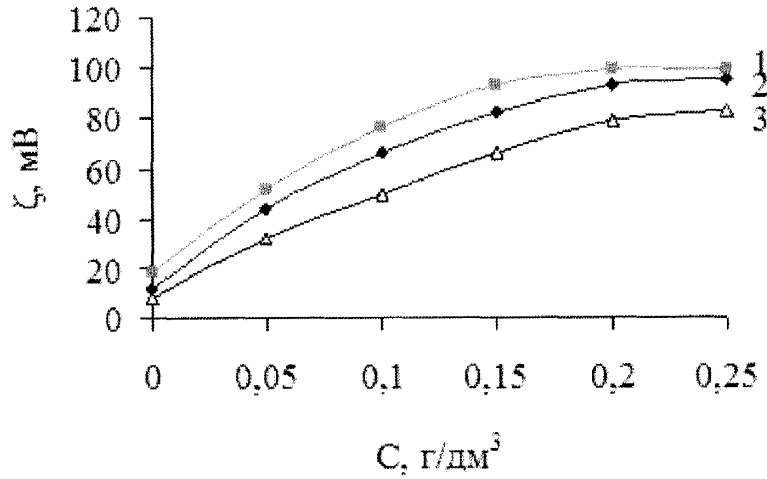
Одним з основних факторів стабілізації високодисперсних систем модифікаторами різної природи є зміна характеристик подвійного електричного шару [12, 14, 125]. Тому необхідно було з'ясувати, як впливають модифікатори на значення електрокінетичного потенціалу частинок іржі й окалини. У мікрогетерогенних системах збільшення електростатичної складової розклинюючого тиску є необхідною умовою диспергації частинок.

Нами встановлено, введення до гідросупензій оксидів заліза та продуктів корозії пропонованих речовин призводить до збільшення заряду частинок дисперсної фази (рис. 4.19. – 4.23.). Очевидно, це зумовлено наявністю у молекулах добавок груп, здатних до дисоціації у водному середовищі, а також зсувом площини ковзання. Після додавання до системи сульфосаліцилової кислоти заряд частинок зростає менше, ніж при введенні ацетилсечовини або тіосемікарбазиду. Встановлено, що сульфосаліцилова кислота – ефективний диспергуючий агент [136].



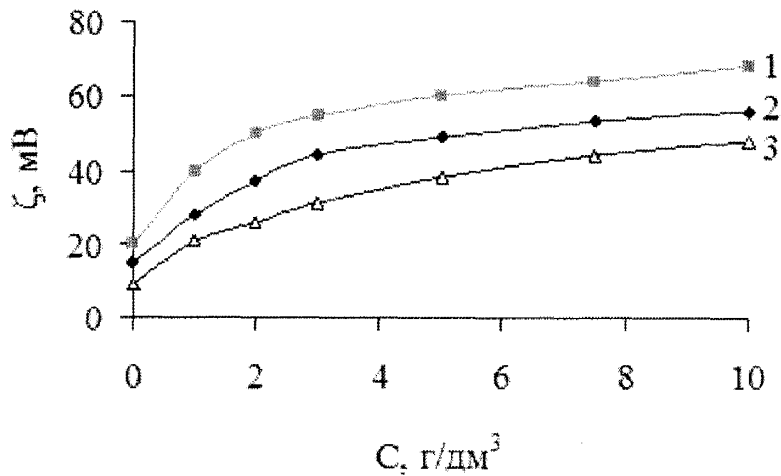
1 – FeO; 2 – Fe₂O₃; 3 – продуктів корозії сталі Ст10

Рисунок 4.19. – Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації сульфосаліцилової кислоти



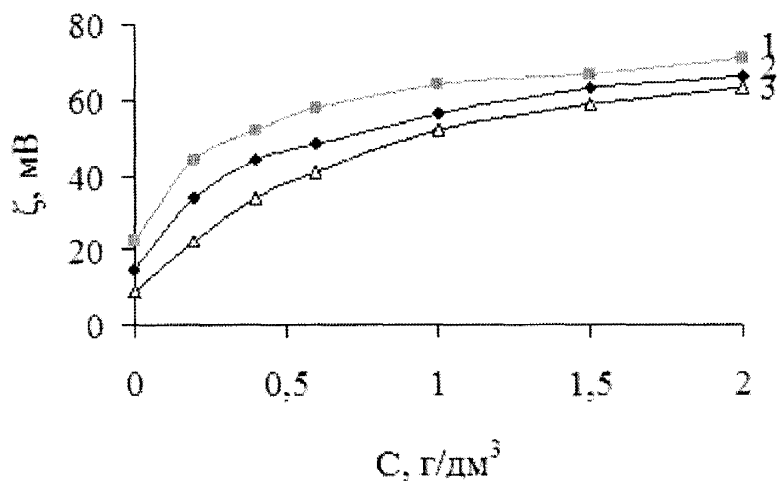
1 – FeO; 2 – Fe₂O₃; 3 – продуктів корозії сталі Ст10

Рисунок 4.20. – Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації тіосемікарбазиду



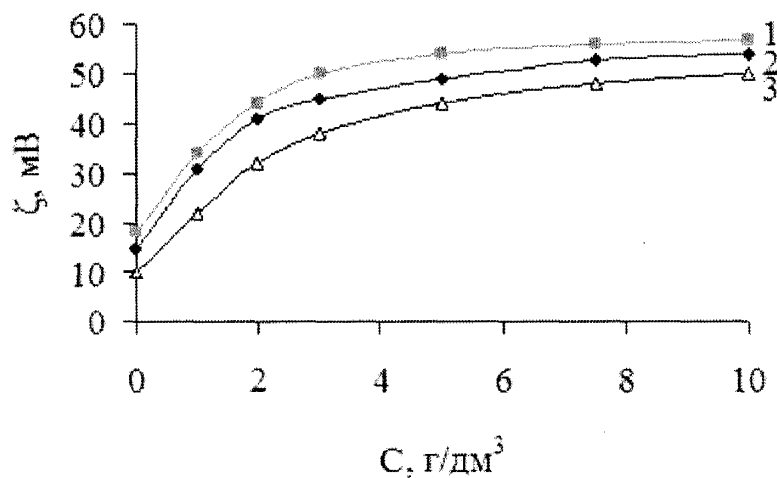
1 – FeO; 2 – Fe₂O₃; 3 – продуктів корозії сталі Ст10

Рисунок 4.21. – Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду



1 – FeO; 2 – Fe₂O₃; 3 – продуктів корозії сталі Ст10

Рисунок 4.22. – Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації ацетилсечовини



1 – FeO; 2 – Fe₂O₃; 3 – продукти корозії сталі Ст10.

Рисунок 4.23. – Залежність електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від концентрації сульфосаліцилової кислоти і ацетилсечовини

Зміна електрокінетичного потенціалу може бути пов'язана не тільки з адсорбцією молекул або іонів реагенту, але і з агрегацією чи диспергуванням частинок [125]. У таких випадках поділ різних вкладів у величину ζ -потенціалу доцільно проводити, враховуючи гранулометричний склад досліджуваних систем. Ми з'ясували [136], що введення в дисперсійне середовище використаних речовин призводить до диспергування твердої

фази за рахунок дії позитивного розклинюючого тиску на частинки дисперсної фази та їх агрегати. Отже, у випадку використання пропонованих речовин диспергація забезпечується, в основному, електрокінетичним фактором. Оскільки процеси адсорбції й агрегації дисперсій взаємопов'язані і взаємозумовлені, оптимальний вибір інгібіторів та їх концентрацій можливий тільки за комплексного дослідження процесів їх адсорбції та впливу на агрегативну і седиментаційну стійкість дисперсій.

Під час хімічного травлення поверхні металу важливе значення відіграє вплив запропонованих речовин на енергію взаємодії між частинками іржі та поверхнею металу. Швидке відділення бруду та продуктів корозії дозволяє скоріше утворити на його поверхні (яка активується під час очищення) захисного адсорбційного шару інгібіторів. Відділення частинок іржі призводить до збільшення площі контакту між частинками продуктів корозії та робочими розчинами, що сприяє їх ефективному розчиненню, запобіганню непродуктивного використання кислот, зменшенню викидів нітроген оксидів, утворення питомого об'єму відпрацьованих розчинів. Як показали проведені дослідження, введення до гідросуспензій обраних речовин призводить до зменшення взаємодії частинок заліза (сталі), частинок ферум оксидів та продуктів корозії (табл. 4.6., 4.7., 4.8.). Імовірно, це пов'язано із впливом обраних речовин на заряд частинок, а також формування адсорбційного шару. Прискорення відділення іржі та окалини від поверхні металу дозволяє скоротити час процесу травлення поверхні, не погіршуючи якості її обробки [137].

У всіх випадках значення ефективного коефіцієнта налипання (інтенсивності міжчастинкової взаємодії) в системі “сталь – продукти корозії металу” менші, ніж у системі “залізо – продукти корозії металу” (табл. 4.6., 4.7., 4.8.).

Таблиця 4.6. – Значення коефіцієнтів налипання (інтенсивності міжчастинкової взаємодії) за різних концентрацій ацетилсечовини та сульфосаліцилової кислоти

Концентрація добавки, кг/м ³	Коефіцієнт налипання					
	Fe - FeO	Fe - Fe ₂ O ₃	Fe - продукти корозії	Сталь - FeO	Сталь - Fe ₂ O ₃	Сталь - продукти корозії
ацетилсечовина						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
0,2	0,136	0,125	0,105	0,110	0,090	0,076
0,4	0,125	0,120	0,098	0,102	0,089	0,075
0,6	0,115	0,110	0,092	0,096	0,087	0,074
1,0	0,109	0,102	0,085	0,094	0,860	0,073
1,5	0,103	0,098	0,082	0,092	0,860	0,072
2,0	0,100	0,095	0,080	0,090	0,085	0,072
сульфосаліцилова кислота + ацетилсечовина						
0 – 0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1,0 – 0,2	0,120	0,112	0,098	0,102	0,083	0,065
2,0 – 0,4	0,109	0,104	0,085	0,092	0,068	0,057
3,0 – 0,6	0,097	0,096	0,075	0,077	0,057	0,049
5,0 – 1,0	0,085	0,081	0,058	0,065	0,050	0,046
7,5 – 1,5	0,075	0,076	0,054	0,059	0,046	0,042
10,0 – 2,0	0,068	0,068	0,051	0,055	0,045	0,040

Таблиця 4.8. – Значення коефіцієнтів налипання (інтенсивності міжчастинкової взаємодії) за різних концентрацій сульфосаліцилової кислоти та тіосемікарбазиду

Концентрація добавки, кг/м ³	Коефіцієнт налипання					
	Fe - FeO	Fe - Fe ₂ O ₃	Fe - продукти корозії	Сталь - FeO	Сталь - Fe ₂ O ₃	Сталь - продукти корозії
сульфосаліцилова кислота						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1,0	0,122	0,115	0,098	0,101	0,080	0,065
2,0	0,112	0,105	0,089	0,091	0,072	0,057
3,0	0,103	0,094	0,082	0,080	0,067	0,050
5,0	0,093	0,087	0,071	0,071	0,060	0,045
7,5	0,083	0,075	0,068	0,063	0,055	0,042
10,0	0,075	0,070	0,060	0,060	0,052	0,040
тіосемікарбазид						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
0,2	0,132	0,121	0,102	0,106	0,090	0,073
0,4	0,121	0,115	0,095	0,098	0,082	0,071
0,6	0,110	0,105	0,088	0,090	0,078	0,069
1,0	0,101	0,096	0,080	0,086	0,077	0,067
1,5	0,095	0,090	0,073	0,083	0,076	0,066
2,0	0,090	0,085	0,070	0,081	0,075	0,065

На наш погляд, це зумовлено більшою різницею у розмірах частинок сталь – продукти корозії, ніж у випадку залізо – продукти корозії. Дрібна частинка, потрапляючи в поле молекулярного тяжіння великої, за рахунок спільної дії молекулярних, структурних та електростатичних сил утворює

контактний асоціат, стабільність і стійкість якого визначається співвідношенням вищенаведених сил [137].

Таблиця 4.7. – Значення коефіцієнтів налипання (інтенсивності міжчастинкової взаємодії) за різних концентрацій сульфосаліцилової кислоти та тіосемікарбазиду

Концентрація добавки, кг/м ³	Коефіцієнт налипання					
	Fe - FeO	Fe - Fe ₂ O ₃	Fe - продукти корозії	Сталь - FeO	Сталь - Fe ₂ O ₃	Сталь - продукти корозії
сульфосаліцилова кислота + тіосемікарбазид						
0 – 0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1,0 – 0,2	0,117	0,110	0,092	0,097	0,078	0,060
2,0 – 0,4	0,106	0,100	0,080	0,088	0,063	0,052
3,0 – 0,6	0,093	0,090	0,068	0,072	0,052	0,042
5,0 – 1,0	0,081	0,075	0,053	0,067	0,047	0,039
7,5 – 1,5	0,070	0,062	0,048	0,053	0,045	0,037
10,0 – 2,0	0,062	0,055	0,045	0,050	0,042	0,035

Для процесів міжчастинкової взаємодії велике значення має співвідношення розмірів контактуючих частинок. Зі збільшенням розмірів частинок великої фракції інтенсивність міжчастинкової взаємодії зменшується, що зумовлено зменшенням кількості ефективних зіткнень, а також зростанням гідродинамічного опору, внаслідок чого дрібні частинки разом із потоком рідини обтікають великі [137].

4.4. Електрохімічне визначення параметрів процесу хімічного травлення вуглецевих сталей.

Проводили пошук оптимальних концентрацій похідних сечовини та тіосемікарбазиду в кислотних розчинах травлення сталей Ст10 і Ст3 такого складу (г/дм³):

Хлоридна кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)	– 200;
Нітратна кислота ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$)	– 120;
Інгібітор I	– до 10
Інгібітор II	– до 2,0.

Результати електрохімічних досліджень дозволяють говорити, що більшість із обраних інгібіторів 2-ої групи ефективно інгібують поверхню сталі Ст10 під час травлення в суміші нітратної та хлоридної кислот за присутності сульфосаліцилової кислоти (10 г/л). Встановлено, що обрані сполуки – інгібітори переважно змішаного типу. За їх наявності в розчині спостерігається гальмування як катодної реакції виділення водню, так і анодної реакції розчинення металу (табл. 4.7., 4.8.). Як слідує із результатів досліджень (табл. 4.8.), ацетилсечовина (2 г/л) і тіосемікарбазид (0,2 г/л) у базовому розчині травлення за присутності сульфосаліцилової кислоти (10 г/л) володіють хорошим захисним ефектом за температури 293 К. Так величини коефіцієнта гальмування корозії за участі цих речовин дорівнюють $\gamma = 4,8$ та 15,0; а ступінь захисту поверхні металу – 79,2 % та 93,3 % відповідно.

Ці сполуки мають в своїх молекулах атоми Нітрогену та Оксигену (або Сульфуру) з протилежними ефективними зарядами. За рахунок цього вони можуть адсорбуватися як на анодних, так і катодних ділянках поверхні металу та утворювати на ній щільно упаковані адсорбційні плівки. Підвищення гальмівних процесів розчинення поверхні металу зумовлено так само за рахунок присутності в складі розчину травлення сульфосаліцилової кислоти. Вона в своїх молекулах містить функціональні групи: SO_3H і OH ,

які здатні частково пригнічувати анодні ділянки поверхні металу. Ці властивості забезпечують високу інгібуючу дію досліджуваних сполук та підтверджують теорію ефективності застосування інгібіторних композицій на для захисту металу від надмірного розчинення його поверхні в розчинах травлення [12, 14, 138-143].

Для оцінювання ефективності дії інгібіторів по електрохімічному методі у таблицях 4.7. і 4.8. використано параметри: i (експ.) та i_c (теор.) (A/dm^2) – густина струму, ϕ_k, ϕ_a (В) – потенціали катодної та анодної поляризаційних кривих, W_c , ($г/мм^2 \cdot рік$) – масовий показник, що характеризує питомий розхід металу; Z (%) – коефіцієнт ступеня ефективності інгібіторної дії, γ – показник захисної дії інгібіторів корозії, C_a (%) – ступінь анодного контролю.

Таблиця 4.7. – Електрохімічні параметри сталі СТ10 у базовому розчині та за наявності інгібіторів I-ої групи

Інгібітор	$i, A/dm^2$, $i_c, A/dm^2$	$\phi_k = \phi_a$, В	Z , %	γ	C_a , %	W_c , $г/мм^2 \cdot рік$
Базовий розчин без інгібітору	0,024 0,024	0,391	-	-	40	1,68
Бензолсульфокислота	0,017 0,017	0,370	29,17	1,4	33	1,16
Сульфосаліцилова кислота	0,016 0,016	0,382	33,3	1,5	37,5	1,12
Сульфанілова кислота	0,014 0,014	0,382	41,7	1,7	44	0,96

Порівнюючи експериментальні та теоретичні (табл. 4.7., 4.8.) результати струмових показників кислотної корозії можна побачити, що їхні цифрові значення збігаються, що свідчить про достовірність отриманих результатів.

Таблиця 4.8. – Електрохімічні параметри сталі СТ10 у базовому розчині за наявності сульфосаліцилової кислоти та інгібіторів 2-ої групи

Інгібітор	$i, \text{A/дм}^2$, $i_c, \text{A/дм}^2$	$\varphi_k = \varphi_a$, В	Z, %	γ	$C_a, \%$	W_c , г/мм ² ·рік
1 г/л ацетилсечовини	0,014 0,014	0,362	41,7	1,7	50	0,96
2 г/л ацетилсечовини	0,005 0,005	0,380	79,2	4,8	50	0,36
1 г/л сечовини	0,01 0,01	0,396	58,3	2,4	50	0,68
2 г/л сечовини	0,006 0,006	0,397	75,0	4,0	50	0,4
1 г/л N-п-етоксіфе- нілсечовина	0,018 0,018	0,376	25,0	1,3	50	1,24
2 г/л N-п-етоксіфе- нілсечовина	0,02 0,02	0,375	0,17	1,2	50	1,4
1 г/л піримідону	0,01 0,01	0,382	58,3	2,4	67	0,68
2 г/л піримідону	0,009 0,009	0,391	62,5	2,7	60	0,64
0,1 г/л тіосемікарбазиду	0,002 0,002	0,397	91,7	12,0	50	0,12
0,2 г/л тіосемікарбазиду	0,0016 0,0016	0,398	93,3	15,0	60	0,12

Отже, ефективними засобами охорони довкілля від техногенного забруднення та запобігання техногенних аварій є вдосконалення екотехнологій інгібіторного захисту металоконструкцій, з утилізацією відходів виробництва та споживання і забезпеченням синергізму дії компонентів у складі травильних розчинів.

4.5. Висновки за розділом 4

Проведені дослідження дозволили визначити адсорбційну, агрегативну та седиментаційну дії інгібіторів розчинення металів у розчинах хімічної обробки, оптимальні концентрації речовин, за яких спостерігається суттєве зменшення швидкості розчинення металу. Встановлено, що захисна дія обраних речовин зумовлена утворенням на поверхні металу адсорбційної плівки. Разом з тим показано, що рекомендовані речовини здатні диспергувати продукти корозії, що покращує екологічні та технологічні характеристики розчинів.

Утворення захисної плівки на поверхні металу запобігає його непродуктивному розчиненню, підвищенню температури розчину, утворенню надлишкових кількостей нітроген оксидів та стічних вод. Значною мірою поліпшується екологічна безпека хімічного травлення поверхні металів і технологічні показники, що призводить до зменшення техногенного забруднення навколишнього природного середовища.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ МЕТАЛІВ

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. 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 [4, 5] та скидають у водойми. Найбільша проблема – очищення води від іонів важких металів, що зумовлює необхідність підвищення ефективності процесу.

Значна частка забруднення природних вод припадає на технологічні операції пов'язані із нанесенням захисних і декоративних покриттів гальванічним шляхом та з проведенням хімічної обробки поверхні металевих виробів. Широко розповсюдженими забруднювачами є сполуки Купруму та Феруму, що утворюються під час вказаних операцій [55, 134, 144]. Перспективним напрямком підвищення ефективності очищення стічних вод від сполук металів є зв'язування іонів в комплексні сполуки з використанням речовин, здатних сповільнювати швидкість розчинення металу під час проведення хімічної обробки його поверхні у кислому середовищі. Такими властивостями володіють ряд похідних сечовини та тіосемікарбазидів.

Останнім часом широко розповсюджені методи вилучення іонів ряду металів з природних та стічних вод після їх попереднього зв'язування у комплексні сполуки з наступним відділенням адсорбційним або екстракційним шляхом. Комплексні сполуки мають значно меншу рухливість, ніж іони металу, і надійно утримуються на поверхні мембран не

призводячи до закупорювання пор та адсорбентів. Це дозволяє вирішити проблему не тільки скорочення скидів сполук металів у природні води, але і вирішити питання зменшення швидкості їх міграції в навколишньому середовищі [134].

5.1. Комплексні сполуки Феруму та Купруму з тіосемікарбазидом

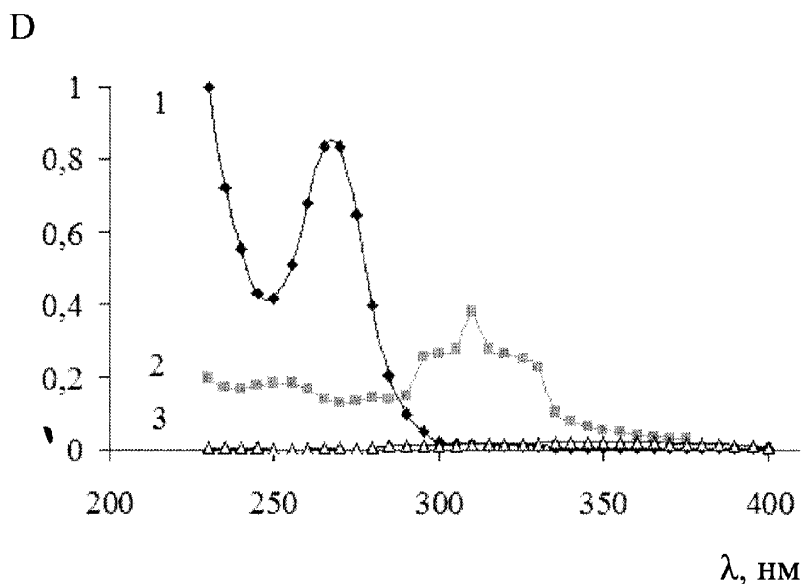
До речовин, здатних утворювати комплекси з іонами важких металів, належать тіосемікарбазид та його похідні [92].

З метою отримання комплексних сполук реакцію проводили у водному середовищі між тіосемікарбазидом та солями відповідних металів (мідь, залізо).

Доказом утворення комплексних сполук можуть бути спектри поглинання їх розчинів. Спектри знімали за довжин хвиль $\lambda = 220\div 450$ нм. Готували індивідуальні водні розчини вихідних речовин (тіосемікарбазиду та солі відповідного металу), а також розчин речовини, виділеної внаслідок їх взаємодії. Концентрації розчинів $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ [132-133, 145-146].

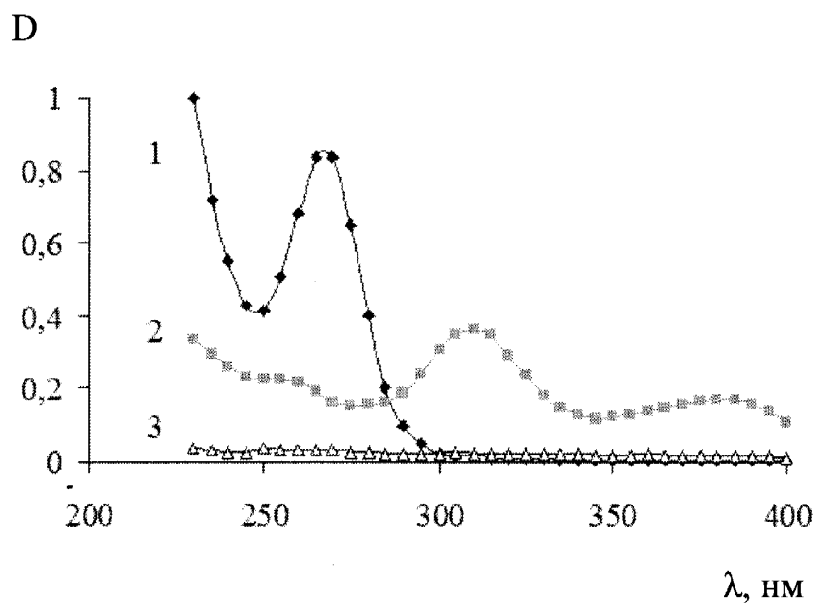
Доцільність використання тіосемікарбазиду в мембранних процесах очищення води від іонів металів визначалася на прикладі купрум(II) сульфату та ферум(III) хлориду. Дослідження проводили з використанням ультрафільтраційних мембран УПМ–20 та ОПМН-Н.

Іони Fe^{3+} та Cu^{2+} утворюють з тіосемікарбазидом комплексні сполуки (рис. 5.1., 5.2.), що призводить до батохромного зміщення максимумів смуг поглинання на 40 нм у порівнянні з розчином тіосемікарбазиду [145-146].



1 – комплекс (FeCl_3 і тиосемікарбазид); 2 – тиосемікарбазид;
3 – сіль FeCl_3

Рисунок 5.1. – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів комплексу (FeCl_3 і тиосемікарбазид), тиосемікарбазиду, солі FeCl_3

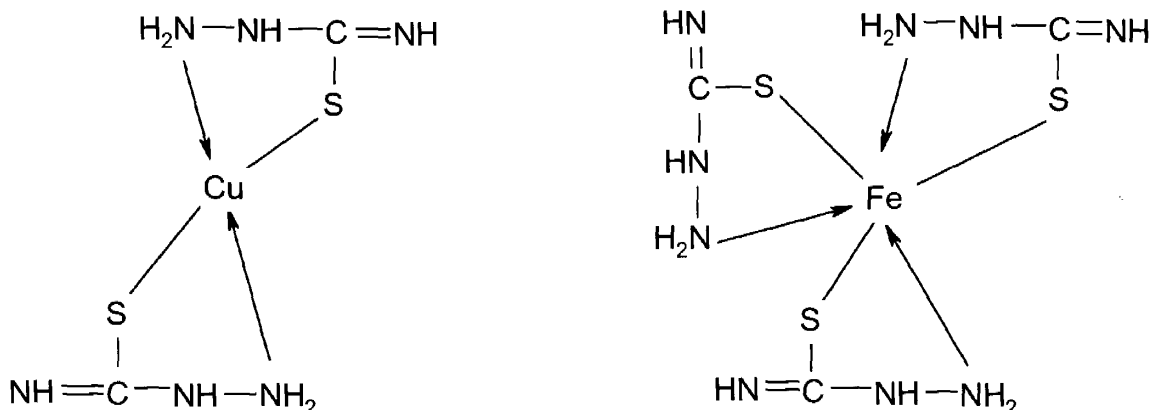


1 – комплекс (CuSO_4 і тиосемікарбазиду); 2 – тиосемікарбазид;
3 – сіль CuSO_4

Рисунок 5.2 – Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для водних розчинів комплексу (CuSO_4 і тиосемікарбазиду), тиосемікарбазиду, солі CuSO_4 .

Отримані результати дозволяють говорити, що в утворенні комплексів металів з органічними комплексуючими значну роль відіграє електронна будова атома металу. Атоми феруму та купруму мають вільні енергетичні рівні, на які здатні приймати електрони, утворюючи донорно-акцепторні зв'язки. Саме це призводить до отримання стійких комплексних сполук [129, 130].

Встановлено, що комплексні сполуки феруму та купруму з тіосемікарбазидом утворюються за таких стехіометричних співвідношень – 1:3 та 1:2 відповідно. Враховуючи цей фактор та будову використаних речовин, передбачено молекулярні та структурні формули утворених комплексів:



Визначено константи нестійкості комплексних сполук заліза і міді:

$$[\text{Fe}(\text{Tsk})_3]: K_{\text{н}}=2 \cdot 10^{-4},$$

$$[\text{Cu}(\text{Tsk})_2]: K_{\text{н}}=3 \cdot 10^{-5}.$$

Отримані результати свідчать про стійкість утворених комплексних сполук [145-146].

5.2. Баромембранне очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталей Ст10 і Ст3, міді та її сплавів

Ряд похідних сечовини та тіосемікарбазидів здатні утворювати з іонами металів комплексні сполуки [145-146]. Відомо [69, 71, 147], що у разі

зв'язування іонів у комплекси суттєво збільшується ефективність очищення стічних вод адсорбційними та мембранними методами.

У роботі досліджено процеси очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі марки Ст10 і міді та її сплавів реагентно-посиленою ультрафільтрацією у присутності тіосемікарбазиду – методом, що за останні роки привертає все більшу увагу.

Попередні досліди підтвердили ефективність тіосемікарбазиду як комплексоутворювача під час ультрафільтрації розчинів, які містять іони Fe^{3+} і Cu^{2+} , через мембрану УПМ-20 за тиску 0,75 МПа [148-152] (табл. 5.1, 5.2)

Таблиця 5.1. – Ступінь вилучення іонів Купруму

Концентрація добавки у 0,01н розчині $CuSO_4$, до очищення г/дм ³	Концентрація добавки у 0,01н розчині $CuSO_4$, після очищення, мг/дм ³	Коефіцієнт затримання R, %
без добавки	0	0
10 мг/дм ³ тіосемікарбазиду	0,0003	97,0
10 мг/дм ³ тіосемікарбазону	0,0080	20,0
10 мг/дм ³ тіосечовини	0,0042	58,0
10 мг/дм ³ семікарбазон ізатину	0,0091	9,0
10 мг/дм ³ рубеановодневої кислоти	0,0088	12,0
10 мг/дм ³ семікарбазиду солянокислого	0,0091	9,0
10 мг/дм ³ ацетилсечовини	0,0085	15,0

Очищенню піддавали штучно приготовлені імітати – відпрацьовані розчини хімічної обробки поверхні виробів зі сталі марки Ст10 і міді та її сплавів, після проведення грубого очищення, надалі – імітати. У всіх експериментах використовували розчини з концентрацією іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} 70 мг/дм³. Обрана концентрація іонів металу зумовлена умовами проведення

попереднього очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні металів за стандартною схемою, що використовується на Чернівецькому машинобудівному заводі.

Таблиця 5.2. – Ступінь вилучення іонів Феруму

Концентрація добавки у 0,01н розчині FeCl ₃ до очищення, г/дм ³	Концентрація добавки у 0,01н розчині FeCl ₃ , після очищення, мг/дм ³	Коефіцієнт затримання R, %
без добавки	0	0
10мг/дм ³ тіосемікарбазиду	0,00012	98,8
10мг/дм ³ тіосемікарбазону	0,00030	97,0
10мг/дм ³ тіосечовини	0,00018	95,2
10мг/дм ³ семікарбазон ізатину	0,0002	98,0
10мг/дм ³ рубеановодневої кислоти	0,00019	98,1
10мг/дм ³ семікарбазиду солянокислого	0,00000	98,0
10мг/дм ³ ацетилсечовини	0,00019	98,1

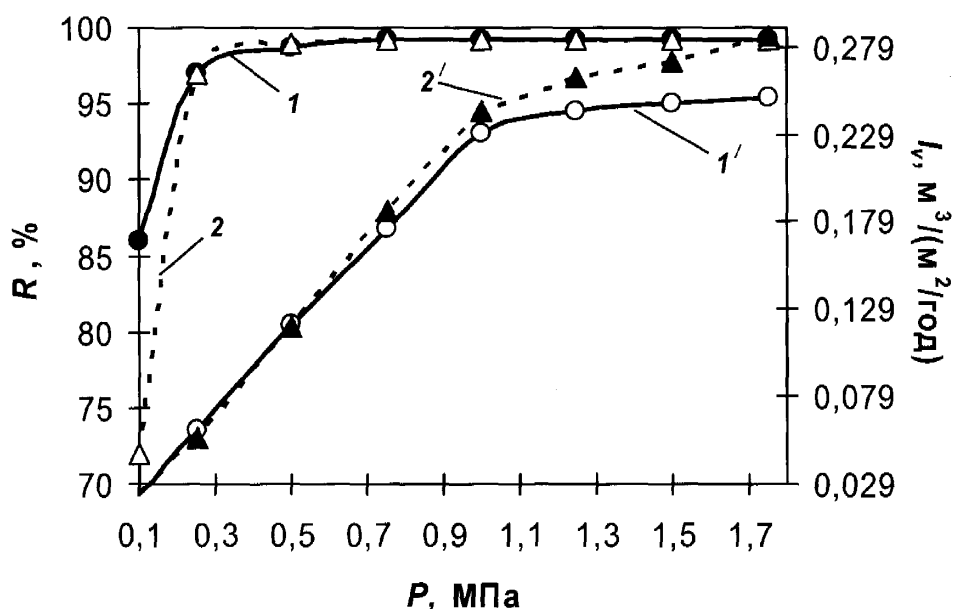
Вміст комплексоутворювача – 10 мг/дм³. За цієї концентрації досягається найкращий ефект очищення. За менших концентрацій ступінь вилучення металів знижується. Подальше збільшення концентрації позитивних результатів не дає [148-152].

5.2.1. Очищення імітатів ультрафільтрацією

Ефективність роботи мембрани оцінювали двома параметрами – коефіцієнтом затримування R та її питомою продуктивністю I_v . Одними з основних факторів, які впливають на ці показники, є робочий тиск і природа та концентрація розчину, що очищається [68, 69].

На рис. 5.3. наведена залежність параметрів ультрафільтрації імітатів від робочого тиску з використанням мембрани УПМ-20. При збільшенні робочого тиску від 0,1 до 0,25 МПа спостерігається швидке зростання коефіцієнтів затримування за рахунок ущільнення утвореного на мембранній поверхні шару тіосемікарбазидних комплексів; надалі зростання уповільнюється і, починаючи з $P = 0,75$ МПа, досягає значень, які перевищують 99 %.

В інтервалі від 0,1 до 1,0 МПа питома продуктивність мембрани УПМ – 20 в обох досліджуваних випадках підвищується більш, ніж у 10 разів за прямолінійною залежністю; при подальшому збільшенні тиску цей показник зростає не так швидко внаслідок утвореного на поверхні мембрани осаду [150-152].



1 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

$1'$ – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

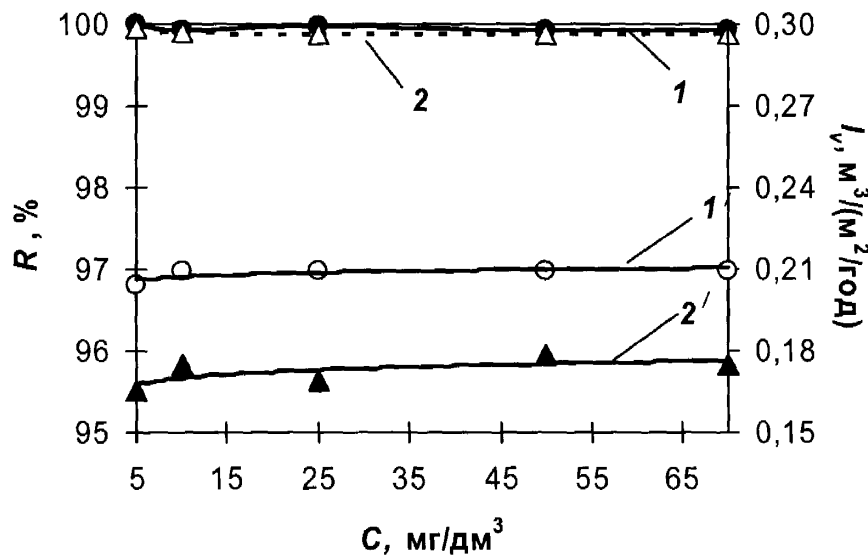
2 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

$2'$ – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

Рисунок 5.3. – Залежність коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною УПМ-20 та її питомої продуктивності від величини робочого тиску

Одержані результати дозволяють говорити, що доцільно піддавати ультрафільтраційному очищенню розчини тіосемікарбазидних комплексів феруму та купруму під тиском, який дорівнює 0,75 МПа – досягнуті максимальні значення коефіцієнтів затримування; і подальше збільшення тиску економічно недоцільне.

Зі збільшення вмісту іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} в імітатах від 5 до 70 мг/дм³ питома продуктивність мембрани УПМ-20 практично не змінюється і дорівнює $\sim 0,2$ для ферумвмісних розчинів і $\sim 0,17$ м³/(м²·год) для купрумвмісних (рис. 5.4.). Затримування іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} відбувається в усіх випадках більш, ніж на 99,9% (рис. 5.4.).



I – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

I' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

2 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

2' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

Рисунок 5.4. – Вплив вмісту Fe^{3+} і Cu^{2+} у початкових розчинах на коефіцієнти затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною УПМ-20 та її питому продуктивність при $P=0,75$ МПа

У таблиці 5.3 наведені значення залишкової кількості іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} у пермеаті.

Таблиця 5.3.

Вміст іонів Fe^{3+} і Cu^{2+} у пермеаті після ультрафільтрації імітатів з різною концентрацією іонів

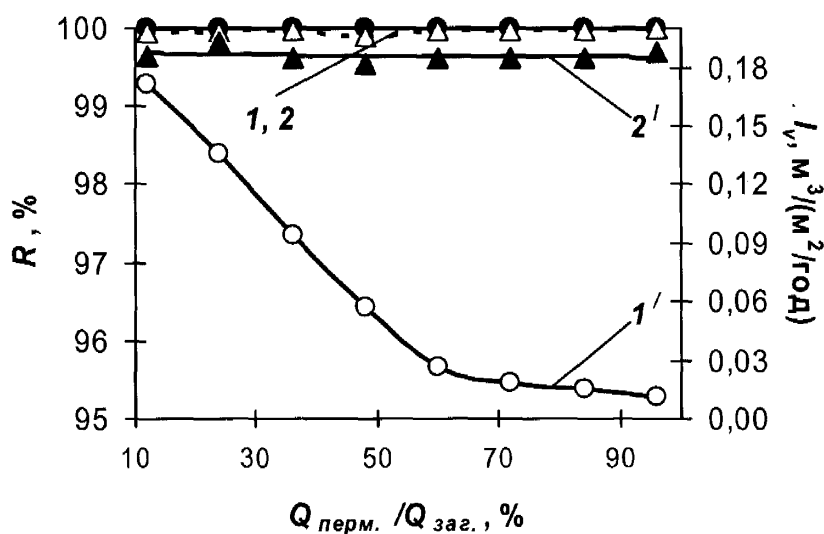
Початковий вміст іонів (Fe^{3+} чи Cu^{2+}), мг/дм ³	Залишковий вміст іонів, мг/дм ³	
	Fe^{3+}	Cu^{2+}
5	0	0,03
10	0,07	0,01
25	0,075	0,032
50	0,040	0,055
70	0,049	0,091

Гранично допустимий вміст іонів Fe^{3+} під час скидання стічних вод у міську каналізацію дорівнює 2,0, іонів Cu^{2+} – 0,3 мг/дм³ [90]. Пермеат після ультрафільтраційного очищення ферумвмісних імітатів (табл. 5.1.) може бути скинутий у міський каналізаційний колектор, тоді як пермеат після очищення мідьвмісних імітатів може бути використаний тільки в оборотній системі на виробництві, якщо дозволяють інші показники [148-150].

Однією з важливих характеристик роботи мембрани є ступінь відбору пермеату – відношення величини потоку пермеату $Q_{\text{п}}$ до загального потоку початкової води $Q_{\text{з}}$. Дані, наведені на рис. 5.4, показують, що коефіцієнти затримання як іонів Fe^{3+} , так і іонів Cu^{2+} практично не залежать від ступеня відбору пермеату і залишаються близьким до 100% навіть при $Q_{\text{п}}/Q_{\text{з}} = 96\%$.

Залежність коефіцієнта затримання від ступеня відбору пермеату для обох досліджуваних розчинів має однаковий характер, але залежність питомої продуктивності від досліджуваного параметра для ферум- і купрумвмісних імітатів докорінно відрізняється (рис. 5.5.). Для купрумвмісних імітатів значення I_{V} практично не змінюється і дорівнює

$\sim 0,18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Під час ультрафільтрації ферумвмісних імітатів майже відразу спостерігається різке зменшення значень I_V . Спочатку продуктивність мембрани дорівнювала $0,17 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. При значеннях, за яких зазвичай здійснюють баромембранні процеси ($Q_{II}/Q_3 = 60 \div 70 \%$), продуктивність дорівнювала $\sim 0,027 \div 0,019 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Зменшення I_V відбулось на $84 \div 88\%$, тоді як мембрана потребує очищення при зниженні питомої продуктивності на $10 \div 15\%$ [42], тобто в даному випадку майже в перші ж хвилини роботи мембрани [148-152].



1 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

1' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

2 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

2' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

Рисунок 5.5. – Залежність коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною УПМ-20 та її питомої продуктивності від ступеня відбору пермеату Q_{II}/Q_3 ; $P = 0,75 \text{ МПа}$

Очевидно, що у випадку ультрафільтрації купрумвмісних імітатів або на поверхні мембрани утворюється осад зі структурою, яка не заважає розчину проникнути крізь мембрану, або частки осаду легко перемішуються.

У випадку ультрафільтрації ферумвмісних імітатів зменшення питомої продуктивності дозволяє говорити про імовірність утворення динамічної мембрани.

Пояснити одержані залежності можна, розглянувши активну реакцію середовища (рН) під час ультрафільтрації обох імітатів. Значення рН ферумвмісного імітату дорівнювало 2,95, купрумвмісного – 3,40; рН початку гідратуутворення для Fe^{3+} – 2,3, для Cu^{2+} – 5,5 [68]. Отже, ультрафільтрація ферумвмісного імітату відбувається за рН, коли утворювалися гідроксосополуки Fe^{3+} , відкладення яких на мембранній поверхні, найімовірніше, і призвело до зменшення питомої продуктивності.

Розрахунок параметрів (рис. 5.6.) з кінетичних закономірностей процесу ультрафільтрації ферумвмісного імітату за допомогою мембрани УПМ–20 у координатах теорії конвективного фільтрування [68, 69] дозволив прогнозувати механізм фільтрування.

Згідно із зазначеною теорією, за наявності в очищуваній рідині суспендованих, розчинених органічних або високомолекулярних речовин можливі 4 випадки:

— фільтрування із закупорюванням кожної пори однією часткою; об'ємний потік описують рівнянням:

$$I_v = I_0 - k_1 q, \quad (5.1)$$

де I_v і I_0 – значення об'ємного потоку в будь-який проміжок часу та на початку процесу відповідно, q – об'єм фільтрату, що пройшов крізь одиницю площини мембрани за час τ ; цей випадок у практиці реалізується надзвичайно рідко;

— фільтрування із поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частками; цьому випадку відповідає рівняння:

$$\tau/q = 1/I_0 + k_2 \tau/2; \quad (5.2)$$

— фільтрування проміжного типу описується рівнянням:

$$1/I_v = 1/I_0 + k_3q/2;$$

5.3)

— фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани; цей процес описується рівнянням:

$$\tau/q = 1/I_0 + k_4q/2;$$

5.4)

($k_1 - k_4$ — константи).

Графічні залежності для кожного конкретного процесу мають лінійний характер у відповідних координатах.

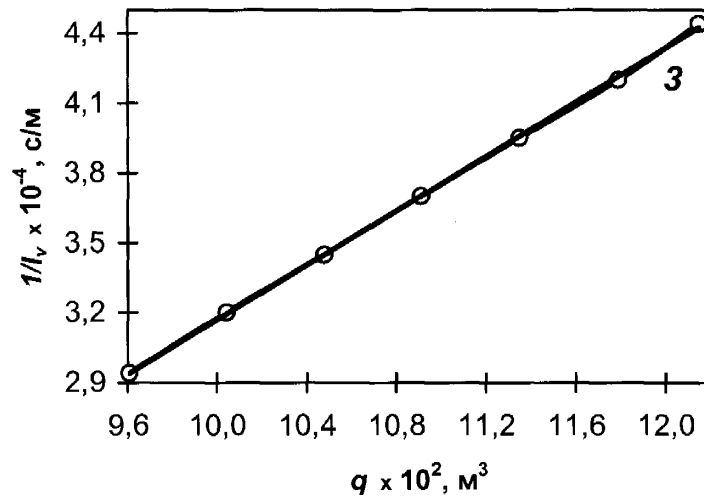
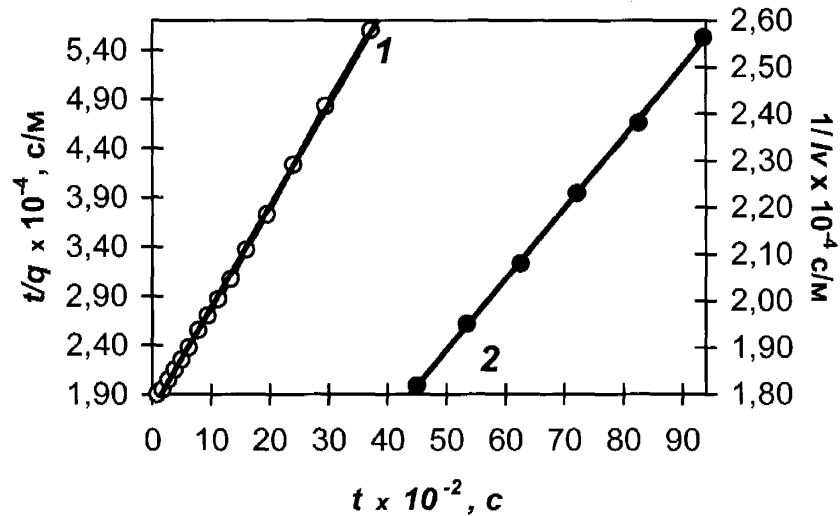


Рисунок 5.6. – Залежність з ультрафільтрації ферумвмісного імітату у координатах рівнянь теорії конвективного фільтрування; мембрана УПМ–20, $P = 0,75$ МПа

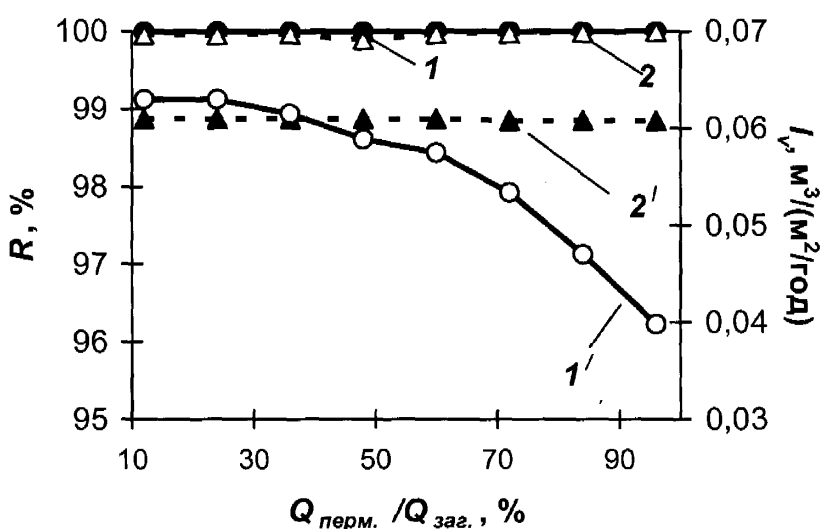
Проведені розрахунки показують, що протягом ~ 1 год фільтрування описується за рівнянням 5.2, тобто можливе поступове закупорювання кожної пори багатьма частками (пряма 1). Наступні 80 хв. відбувається фільтрування проміжного типу (рівняння 5.3 (пряма 2)), яке змінюється фільтруванням з утворенням осаду на поверхні мембрани (рівняння 5.4 (пряма 3)) [150-152].

Отже, спочатку фільтрування проходить з закупорюванням кожної пори однією часткою і переходить до фільтрування з поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частками, потім до фільтрування проміжного типу і, зрештою, до фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани. Наявність стадії закупорювання пор при ультрафільтрації ферумвмісного імітату робить цей процес надзвичайно неекономним, внаслідок чого треба або підібрати інший метод очищення відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі марки Ст10, або застосувати баромембранний метод тонкішого очищення. Таким методом може бути нанофільтрація – проміжний процес між ультрафільтрацією та зворотним осмосом.

5.2.2. Очищення імітатів нанофільтрацією

Нанофільтрація – баромембранний процес розділення, в якому мембрани затримують частинки та розчинені речовини розміром більше, ніж 2 нм [63, 69, 71], тому можна сподіватися, що частинки гідроксосполук не потраплятимуть у пори нанофільтраційної мембрани ОПМН–Н, яку ми використовували.

Залежність робочих характеристик мембрани ОПМН-Н від ступеня відбору пермеату $Q_{\text{п}}/Q_{\text{з}}$ для робочого тиску 1,5 МПа зображена на рис. 5.7. Наведені дані демонструють, що коефіцієнти затримування як іонів Fe^{3+} , так і Cu^{2+} практично постійні і сягають $\sim 100\%$ від ступеня відбору пермеату $Q_{\text{п}}/Q_{\text{з}}$. Залишковий вміст іонів Fe^{3+} дорівнює $0,007 \text{ мг/дм}^3$, іонів Cu^{2+} – від $0,007$ до $0,07 \text{ мг/дм}^3$. Утворений пермеат можна не тільки повернути у оборотний цикл на виробництві, але і злити у міську каналізаційну мережу за умов відповідності вимогам за всіма іншими показниками [148-152].



I – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

I' – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу Fe^{3+}

2 – коефіцієнти затримування тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

$2'$ – питома продуктивність тіосемікарбазидного комплексу і Cu^{2+}

Рисунок 5.7. – Залежність коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} чи Cu^{2+} мембраною ОПМН-П та її питомої продуктивності від ступеня відбору пермеату $Q_{\text{п}}/Q_{\text{з}}$.

Як і у випадку ультрафільтраційного очищення, питома продуктивність мембрани ОПМН-П під час фільтрування купрумвмісного імітату залишається майже постійною і коливається в межах $0,0608 \div 0,0610 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. У випадку ферумвмісного імітату цей показник, у

залежності від ступеня відбору пермеату Q_{II}/Q_3 , зменшується, хоч і не так різко – на 15 %, після чого мембрана потребує промивання. Отже, процес може бути реалізований за умови 60÷65 %-ного відбирання пермеату.

Відмінність залежності питомої продуктивності мембран від ступеня відбору пермеату Q_{II}/Q_3 для ферумвмісного імітату при ультрафільтрації та нанофільтрації, очевидно, може бути пояснена меншим розміром пор нанофільтраційної мембрани, в які частки гідроксисполук заліза не потрапляють. Це підтверджують результати обрахунків параметрів нанофільтрації зазначеного імітату за рівняннями теорії конвективного фільтрування [69], результати яких наведені на рис. 5.8.

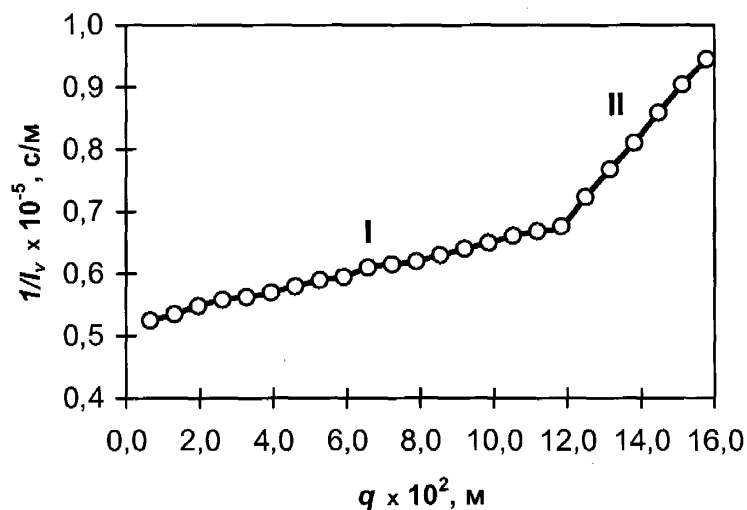


Рисунок 5.8. – Результати з нанофільтрації залізовмісного імітату у координатах рівняння у випадку фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани ОПМН-П.

Одержані дані дозволяють говорити, що процес нанофільтрації описується рівнянням (5.4.), тобто відповідає випадку утворення осаду на поверхні мембрани. Формування осаду здійснюється у два етапи: перший, який характеризується $k = 0,013 \cdot 10^2$ с/м², і другий, зі значно меншою швидкістю утворення ($k = 0,217$ с/м²). Наявність двох етапів може бути пояснено або заповненням першого шару частинками гідроксисполук заліза

та появою другого, або за участю двох видів осадоутворюючих частинок – гідроксосполук і тіосемікарбазидних комплексів заліза.

Отже, проведені дослідження показали, що з відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів з міді та її сплавів після грубого очищення можуть бути звільнені від іонів Cu^{2+} ультрафільтрацією. Очищена рідина може бути використана повторно у виробництві за умови відповідності нормам за всіма іншими показниками.

Для вилучення іонів Fe^{3+} з відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні виробів зі сталі марки Ст10 після грубого очищення придатніша нанофільтрація; купрумвмісні розчини також можуть бути очищені за допомогою цього баромембранного процесу. В цьому випадку пермеат нанофільтрації можна не тільки використовувати в повторному циклі на виробництві, він придатний для скидання у міську каналізацію.

Як показали проведені дослідження, утворені після фільтрації концентровані залишки, можна утилізувати за стандартною схемою очищення стічних вод від іонів Феруму та Купруму. Утворені комплексні сполуки стійкі тільки в кислому середовищі і під час нейтралізації руйнуються. В спектрах поглинання зникають лінії характерні для тіосемікарбазидних комплексів феруму ($\text{pH}=5,5\div 6,5$) і купруму ($\text{pH}=6,5\div 7,5$) [132].

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.

В 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 отрутохімкатів, або мікродобрив в сільському господарстві.

Після мембранного очищення рекомендованих розчинів травлення сталей та полірування міді і її сплавів на фільтрах затримуються разом із сполуками також металічне залізо і мідь у вигляді тонко дисперсних гранул. За сучасними тенденціями ці тонко подрібнені метали можна застосовувати для боротьби з комахами-шкідниками сільського господарства.

5.2.3. Аналіз ефективності баромембранної технології очищення на прикладі реально діючого підприємства ТДНТП «Промінь»

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. Зрозуміло, що каналізаційна система таких підприємств повинна бути багатофункціональною і зобов'язана забезпечувати окремий прийом і локальне очищення різних за якістю потоків стічних вод.

Для вирішення задачі окремого прийому стічних вод підприємства та їх наступної обробки до нормативних значень, які визначають умови їх спуску або у водний об'єкт, або в господарсько-побутову каналізаційну систему міста, на заводі функціонують наступні каналізаційні системи: господарсько-побутова, виробнича, дощова.

Господарсько-побутова каналізація передбачається для відведення господарсько-побутових і очищених виробничих стоків в існуючу внутрішньо площадкову систему господарсько-побутової каналізації підприємства.

Виробнича система передбачається для відведення забруднених стоків, що потребують попереднього очищення на локальних очисних спорудах водопідготовки та очищення виробничих і поверхневих стоків.

Дощова система прийнята для відведення дощових стоків від внутрішніх водостоків виробничих і адміністративних будівель та дощоприймачів промислової площадки в позаплощадковий колектор дощових стоків, де проходить очищення на одній з ланок очисних споруд водопідготовки та очищення виробничих і поверхневих стоків.

В нормативних документах на спецводокористування зазначено, що гранично-допустимі скиди ГДС (на іони Феруму та Купруму, NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^-) затверджені на рівні (мг/л).

Проаналізуємо 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. 5.4.).

Таблиця 5.4. – 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

Згідно таблиці 5.4., наші результати свідчать про те, що баромембранні технології забезпечують зниження концентрації забруднювачів у відпрацьованих рідинах відносно існуючої технології на виробництві ТДНТП «Промінь» на: Fe^{3+} – 0,093 г/дм³; NO_3^- – 15 г/дм³; PO_4^{3-} – 0,23 г/дм³; Cl^- – 40 г/дм³. Отже, застосування пропонованих нами технологій травлення вуглецевих сталей, міді і її сплавів на виробництві ТДНТП «Промінь» може забезпечити зниження скидів забруднюючих речовин згідно таблиці 5.4. на: Fe^{3+} – 0,00045 т/рік, NO_3^- – 0,966 т/рік, PO_4^{3-} – 0,015 т/рік, Cl^- – 2,574 т/рік.

5.3. Висновки за розділом 5

Виявлено, що тіосемікарбазид поліпшує ефективність вилучення іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} (на 98,8 % 97 % відповідно) з відпрацьованих розчинів хімічної обробки поверхні вуглецевих сталей, міді і її сплавів.

Встановлено, що відпрацьовані розчини травлення поверхні виробів з міді та її сплавів, а також вуглецевих сталей можуть бути очищені від іонів Cu^{2+} ультрафільтрацією і нанофільтрацією, а від іонів Fe^{3+} – тільки нанофільтрацією.

Дослідно-промислові випробування показали, що введення тіосемікарбазиду не впливає на ступінь очищення відпрацьованих розчинів баромембранними методами від іонів Феруму, ступінь вилучення іонів Купруму зростає на 15÷20 %. Це дозволяє значно зменшити забруднення природних вод.

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 $0,007$ мг/дм³, а іонів Купруму – від $0,007$ до $0,07$ мг/дм³. 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 $20,4$ кг; відпрацьованих розчинів з 40800 до 9780 дм³. 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Статистичний збірник «Промисловість Буковини у 2005–2010 роках» – Головне управління статистики у Чернівецькій області – 2011. – 184 с.
2. Статистичний збірник «Довкілля Буковини у 2010 році» – Головне управління статистики у Чернівецькій області – 2011. – 139 с.
3. Дутка К. І. Стан та охорона довкілля у Чернівецькій області / К. І. Дутка, М. В. Остапович // Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки: Матеріали Шостої міжнародної наукової конференції, 11- 12 травня 2007 р. – Ч.: Зелена Буковина, 2007. – С. 86–88.
4. Постанова № 1100 від 11.09.96. «Про порядок розроблення і затвердження нормативів гранично-допустимих скидів забруднюючих речовин та перелік забруднюючих речовин, скидання яких нормується».
5. 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.
6. Экология города / Сост. проф. Стольберг Ф.В. – Киев: Либра, 2000. – С. 183.
7. Линник П. Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции / П. Н. Линник // Гидробиологический журнал – 1999. – Т.35, №1. – С. 22–41.
8. Обухов А. И. Биогеохимия тяжелых металлов в городской среде / А. И. Обухов // Почвоведение. – 1988. – №5. – С. 78–81.
9. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Юлий Юльевич Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
10. Брень Н. В. Использование беспозвоночных для мониторинга загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами / Н. В. Брень // Гидробиологический журнал – 1999. – Т.35, №4. – С. 12–14.

11. Савицька О. Потенційна токсичність води ставів та річок західного регіону України / О. Савицька, О. Олексів, О. Єдинак. // Вісник Львівського університету. – 2001. – Вип. 27. – С. 124–128.
12. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников // Л.: Химия, 1986. – 144 с.
13. Троке М. Ингибитирование кислотной коррозии цинка и железа солями фосфония / М.Троке, Ж. Пижетти // Защита металлов. – 1983. – Т.29, №15. – С. 717-721.
14. Антропов Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко – К.: Техніка, 1981. – С. 17–48.
15. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии: / Ф. Тодт (пер. с нем.) – М.: Химия, 1966. – 848 с.
16. Мельник Л. Г. Екологічна економіка / Мельник Л. Г. – С: Університетська книга, 2003. – 347 с.
17. Анощенко И. И. О растворении железа в смеси соляной и азотной кислот / И. И. Анощенко // Труды третьего международного конгресса коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – Т. 2. – С. 203–208.
18. Жуков А. П. Основы металловедения и теории коррозии / Жуков А. П., Малахов А. И. – М.: Высшая школа, 1991. – 169 с.
19. Улиг Г. Г. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Улиг Г. Г., Ревы Р. У. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
20. Ramesh S. Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives / S. Ramesh, S. Rajeswari, S. Maruthamuthu // Applied Surface Science. – 2004. – 229 (1-4). – P. 214–225.
21. Du T. The combinatorial effect of complexing agent and inhibitor on chemical-mechanical planarization of copper / T. Du, Y. Luo, V. Desai // Microelektronic Engineering. – 2004. – 1(1). – P. 90–97.
22. Little B. A perspective on corrosion inhibition by biofilms / B. Little, R. Ray // Corrosion. – 2002. – 58(5). – P. 424–428.

23. Ekilik V. V. Acridine derivatives as inhibitors of copper dissolutions / V. V. Ekilik, A. G. Berezhnaya, M. N. Svyataya // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – 74 (9). – P. 1500–1505.
24. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion / G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Valera [et al] // Corrosion Science. – 1999. – 41 (7). – P. 1359–1575.
25. Using Indole to Inhibit Copper Corrosion in Aerated 0,5 M Sulfuric Acid / G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi [et al] // Corrosion. – 1998. – 54(8). – P. 606–618.
26. Каданер Л. И. Гальваностегия / Каданер Л. И. – К.: Техника, 1964. – с. 5–20.
27. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: В 2 т. / [под ред. А. А. Герасименко]. – М.: Машиностроение, 1987. – Т. 1 – 688 с.; Т. 2 – 784 с.
28. Коррозия: справочник / [под ред. Л. Л. Шрайера: пер. с англ.]. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
29. Коррозия и защита судов: справочник / [под ред. Е. Я. Люблинского, В. Д. Пирогова]. – Л.: Судостроение, 1987. – 376 с.
30. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии: справочник / [под ред. Б. В. Строкана, А. М. Сухотина]. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
31. Новиков Ю. В. Экология, окружающая среда и человек / Новиков Ю. В. – М.: Химия, 1998. – 398 с.
32. Запольский А. К. Основи екології / А. К. Запольский, А. І. Салюк. – К: Вища школа, 2003. – 359 с.
33. Злобін Ю. А. Загальна екологія / Ю. А. Злобін, Н. В. Кочубей – С: Університетська книга, 2003. – 416 с.
34. Кузуб В. С. Анодная защита металлов от коррозии / Кузуб В. С. – М.: Химия, 1983. – 184 с.

35. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Воробьева Г. Я. – М.: Химия, 1975. – 816 с.
36. Исследование коррозионной стойкости конструкционных материалов теплообменной аппаратуры / И. Д. Вдовенко, В. И. Ковалевский, А. И Лисогор [и др.] // Сборник научных трудов. К.: Наукова думка. – 1980. – С. 85–90.
37. Сахненко М. Д. Застосування системного підходу до визначення захисної дії протикорозійних покриттів / М. Д. Сахненко // Укр. хім. журнал. – 1997. – Т.63, №4. – С. 101–109.
38. El Warraky A.A. The effect of sulphide ions on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions / El Warraky A.A. // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2003. – 50 (1). – P. 40–46.
39. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process / G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Valera [et al] // Corrosion Science. – 1998. – 40 (11). – P. 1915–1926.
40. Using Indole to Inhibit Copper Corrosion in Aerated 0,5 M Sulfuric Acid / G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi [et al]// Corrosion. – 1998. – 54(8). – P. 606–618.
41. В. А. Февралева. Механизм ингибирования кислотной коррозии цинка / В. А. Февралева, А. Г. Бережная, В. В. Экилик. // Химия и химические технологии. – 1987. – Т. 30, вып. 3. – С. 72–76.
42. Скопенко В. В. Координаційна хімія: підруч.[для студ. вищ. навч. закл.] / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський – К.: Либідь, 1997. – 336 с.
43. Скопенко В. В. Координационная химия: учеб.пособие // [В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский] – М.: ИКИ «Академкнига», 2007. – 487 с.
44. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп: Справочник / [под редакцией В. А. Филова.] – Л.: Химия, 1988. – 592 с.

45. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: справочник / [под редакцией В.А. Филова.] – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
46. Синтез тиосемикарбазона метилглиоксаля и его медного комплекса, обладающего ДНК-ингибирующей и противоопухолевой активностью / Т.Н. Мамашвили, Н.А. Кейко, Н.Н. Читанина [и др.] // Химический фарм. журн. – 1999. – №11. – С. 9–11.
47. Координационные соединения нитрата цинка с гидразидами арилоксикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, О. В. Конилов, В. Я. Чирва [и др.]. // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т.36, вып.4. – С. 960–963.
48. Попов В. В. Использование отходов производства алкилбромидов для получения ингибиторов коррозии / В. В. Попов, А. И. Посторнко, А. А. Блудова // *Materialy II Miedzynarodowej naukove-praktycznej konferencji "Wykstatcenie i nauka bez granic, 2005. – 2005. – 45–47 с.*
49. Курмакова И.Н. Ингибирование кислотной коррозии малоуглеродистой стали производными триазолоазепина / И. Н. Курмакова, С. В. Приходько. // *Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія».* – Харків: НТУ «ХП». – 2008 – № 32. – С. 88–92.
50. Застосування електрохімічної моделі в дослідженні інгібування локальної корозії алюмінієвого сплаву / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, М. Б. Ратушна [і ін.] // *Науковий вісник Чернівецького університету.* – 2008 – Вип. 401. – С. 120–122.
51. Смоляков Б. С. Экологические последствия трансформации химических форм металлов-поллютантов в реальном пресном водоеме / Б. С. Смоляков, М. В. Жигула // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2001. – Т. 9, №2. – 279–291 с.
52. Скрылев Л. Д. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов / Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. – К.: УМК ВО., 1992. – 216 с.

53. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиване – Л.: Гидрометеоиздательство – 1986. – 282 с.
54. Б. І. Мельников Вилучення та утилізація важких та кольорових металів із стічних вод промислових підприємств / Б. І. Мельников // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 4. – С. 15–19.
55. Извлечение металлов из природных и сточных вод методом комплексообразования и ультрафилтрации / Ю. И. Дытнерский, Ю. Н. Жилин, К. А. Волчек [и др.] // Химическая промышленность. – 1984. – Т.8. – С. 477–479.
56. Комплексная переработка минерализованных вод / [А. Т. Пилипенко, И. Г. Вахнин, И. Т. Гороновский и др.] – Киев: Наук. думка, 1984. – 284 с.
57. Комплексная переработка шахтных вод / [А. Т. Пилипенко, И. Т. Гороновский, В. Д. Гребенюк и др.]. – Киев: Наук. думка, 1985. – 183 с.
58. Коваленко А. И. Исследование процесса опреснения и концентрирования шахтных вод методом обратного осмоса / А. И. Коваленко, Д. Д. Кучерук, Р. В. Войцеховский // Хим. технология. – 1978. – № 3. – С. 14–17.
59. Коваленко А. И. Целесообразность применения метода обратного осмоса для комплексной переработки минерализованных сточных вод / А. И. Коваленко, В. И. Костюк, Д. Д. Кучерук // Хим. технология. – 1980. – № 1. – С. 50–53.
60. Анализ эффективности реагентных методов удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Н. Н. Красногорская, С. В. Пестриков, Э. Ф. Легушс [и др.] // Безопас. жизнедеятельности. – 2004. – №3. – 21–23 с.
61. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки вод / Тарасевич Ю. И. – К.: Наукова думка, 1981. – 208 с.
62. Свитцов А. А. Мицеллярно усиленная (реагентная) ультрафилтрация / А. А. Свитцов, Т. Ж. Абылгазиев // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2463–2468.

63. Брык М. Т. Реагентные баромембранные процессы / М. Т. Брык, В. М. Кочкодан // Химия и технология воды. – 1997. – Т.19, № 1. – С. 19–46.
64. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю. И. Дытнерский – М.: Химия, 1978. – 351 с.
65. Выделение из воды биологических и органических примесей с помощью ацетилцеллюлозных мембран / А. И. Коваленко, Д. Д. Кучерук, В. М. Багнюк [и др.] // Химия и технология воды. – 1979. – Т. 1, № 2. – С. 73–76.
66. Braghetta A. Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. / A. Braghetta, F. A. Digiano, W. P. Ball // J. of Environmental Engineering. – 1997. – Vol. 123, №7. – P. 628–641.
67. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю. И. Дытнерский – М.: Химия, 1986. – 272 с.
68. Брык М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.
69. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Мулдер М. –М. : Мир, 1999. – 513 с.
70. Срибная В. П. Влияние растворенных органических веществ на полупроницаемые мембраны и способы стабилизации их обратноосмотических свойств / В. П. Срибная, Д. Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3, № 3. – С. 204–207.
71. Ultrafiltration/complexation process for metals removal from pulp and paper industry wasterwater / С. К. Tavares, M. Viera, J. С. С. Petrus [et al.] // Desalination. – 2002. – Vol. 144. – P. 261–265.
72. Зарубин Я. Я. Применение мембран: развитие технологи очистки производственной воды / Я. Я. Зарубин, Ю. В. Храмов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2004. – №1. – С. 84–87.
73. Гиганов Г. П. Мембранный способ очистки сточных вод от тяжелых цветных металлов. / Г. П. Гиганов, Г. Н. Гусева, Л. У. Кагало // Цв. мет. – 1996. – №4. – С. 24–26.

74. Свитцов А. А. Реагентная ультрафильтрация в проблеме очистки стоков гальванических производств. Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств / А. А. Свитцов // 3 Всерос. Науч.-техн. семин., 27-30 сент. 1994 г.: тезисы докл. – М., 1994. – С. 19–20.
75. Некоторые свойства новых композитных ультрафильтрационных мембран. / А. Л. Яскевич, В. П. Касперчик, А. В. Бильдюкевич [и др.] // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, №3. – С. 280–284.
76. Дубяга В. П. Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки / В. П. Дубяга // Труды 6 сессии Междунар. Школы повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий» (CESAT-6), 5-10 февр. 2001 г. – М.: НИФХИ, 2001. – Т. 2. – С. 74–94.
77. Поворов А.А., Павлова В.Ф., Ерохина А.В. Мембранные технологии для очистки промышленных сточных вод. //Перспект. Полимер. композиц. матер. Альтернатив. Технол.: перераб., применение, экол.: Тез. Докл. Междунар. конф. «Композит-98».
78. Дзязько Ю. С. Закономірності переносу аніонів через керамічні мембрани, модифіковані наночастинами неорганічного іоніту / Ю. С. Дзязько, В. Н. Беляков // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008 – Вип. 399–400. – С. 89–91.
79. Дзязько Ю.С. Закономірності переносу йонів у системі іонообмінна мембрана-йоніт-розчин / Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008 – Вип. 399-400. – С. 100–102.
80. Ильин В.И. Применение баромембранной технологии для очистки и подготовки природных и сточных вод / В. И. Ильин // Сантехника. – 2003. – №2. – С. 10–12.
81. Жужиков В.А. Фильтрование: теория и практика разделения суспензий / Жужиков В.А. – М.: Химия, 1980. – 400 с.

82. А.К. Запольський. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін. – К.: Лібра, 2000. – С. 337–365.
83. Извлечение металлов из природных и сточных вод методом комплексообразования и ультрафилтрации / Ю. И. Дытнерский, Ю. Н. Жилин, К. А. Волчек [и др.] // Химическая промышленность. – 1984. – Т.8. – С. 477–479.
84. Опреснение воды / [Л. А. Кульский, В. Д. Гребенюк, В. Н. Копосов и др.] – Киев: Наук. думка, 1980. – 96 с.
85. Утилизация осадков городских сточных вод / А. Делалио, В. В. Гончарук, Б. Ю. Корнилович [и др.] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, №5. – С. 458–464.
86. Пушкарев Е.В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ / Пушкарев Е.В. – М.: Химия. – 1975. – 298 с.
87. Ю. П. Вишневська. Роль реакцій комплексоутворення в процесах корозії металів / Ю. П. Вишневська, Д. А. Ткаленко. // Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 32. – С. 34–39.
88. Михайлов В. И. Ингибирование коррозии стали в нейтральных средах пропаноламином и его боратом. / В. И. Михайлов, В. . Скворцов, М. А. Ершов [и др.] // Materialy II Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji “Perspektywiczne opracowania nauki i techniki – 2007. Chemia.” – Тум 13. – Р. 59–61.
89. Скопенко В. В. Координаційна хімія: підручник. / Скопенко В. В., Саранський Л. І. – К.: Либідь, 1997. – С. 254–320.
90. Hoffmann H. Darstellung von vinyl-phosphonium salzen und vinylphosphinen / H. Hoffmann // Chem. Ber. – 1965. – Bd. 98, №2. – Р. 363.
91. Keamann D. Alkylierung tertiarer Phosphine mit Sauerstoffphosphorsäure / D. Keamann, P. Weyerstake // Chem. Ber. – 1963. – Bd. 96, №4. – Р. 2534–2538.

92. М. І. Ганущак. Функціональні похідні карбонових та вугільної кислоти: навч. посібник. / М. І. Ганущак, В. В. Карп'як. // – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2002. – 292 с.
93. “Пределно 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.
94. Справочник химика. – М.-Л.: Химия, 1965. – Т. 4 – 920 с.
95. А. с. 806785 СССР, МКИ С 23 F 1/02. Раствор для травления железа и углеродистых сталей. Вдовенко И. Д., Вакуленко Л. И., Шевчук М.И., Кушнір В. Н. (СССР). – № 2741129; Заявлено 26.03.79; Оpubл. 23.02.81; Бюл. №7. – 3с.
96. Бору́к С. Д. Дослідження процесів гальмування корозії деяких сталей / С. Д. Бору́к, В. Р. Водянка, Я.Ю. Тевтуль // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008 – вип. 399-400: Хімія. – Чернівці – С.192-194.
97. Водянка В.Р. Напрямки підвищення екологічної безпеки процесів хімічної обробки поверхні металів / В. Р. Водянка, С. Д. Бору́к, С. В. Кушнір // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2009 – вип. 453: Хімія. – Чернівці – С.56-62.
98. Водянка В.Р. Екологічно безпечні розчини хімічної обробки металів. / В.Р. Водянка, С.Д. Бору́к , Я.Ю. Тевтуль // Матеріали Українського екологічного конгресу // К., 2009. – с. 255.
99. Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия., 1983. – с. 578.
100. Водянка В.Р. Вплив просторової будови молекул похідних сечовин и на ефективність їх дії як інгібіторів кислотної корозії / В. Р. Водянка, С. Д. Бору́к, О. В. Кушнір, Я. Ю. Тевтуль // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2006 – вип. 307: Хімія. – Чернівці – С.28-33.

101. Борук С.Д. Применение производных мочевины в качестве ингибиторов растворения черных металлов при проведении химической обработки их поверхности от ржавчины и окалины / С. Д. Борук, В. Р. Водянка, О. В. Кушнир // Сучасні проблеми хімії Збірка тез доповідей Сьомої всеукраїнської конференції студентів та аспірантів // – К., 2006. – С.154.
102. 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 корисну модель від 14.03.2007 р.
103. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник / Д. Г. Туфанов. – М.: Metallurgia, 1982. – 352 с.
104. Борук С.Д. Высокоэффективный раствор для очистки поверхности изделий из черных металлов от ржавчины и окалины / С. Д. Борук, А. С. Макаров, В. Р. Водянка [і ін.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. Научно-технический журнал. – 2007 – №3 – С. 27-30.
105. Водянка В. Р. Похідні тіоамідів як інгібітори розчинення чорних та кольорових металів в агресивних середовищах / В. Р. Водянка, С. Д. Борук, О. В. Кушнір // Домбровські хімічні читання: III Всеукр. конф.: тези допов., 16-18 травня 2007р. – Т., 2007. – С.138.
106. 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: матеріали Шостої Міжнародної наукової конференції, 11-12 травня 2007 р. – Ч.: Зелена Буковина, 2007. – С.54–56.
107. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Жук Н. П. – М.: Metallurgia, 1976. – 472 с.

108. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций / Дамаскин Б. Б. – М.: Изд-во МГУ, 1965. – С. 34–42.
109. Дамаскин Б. Б. Основы теоретической электрохимии / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 138–178.
110. Водянка В.Р. Підвищення продуктивності розчинів полірування поверхні виробів із купрум та його сплавів і вилучення іонорозчинних домішок з відпрацьованих розчинів / В. Р.Водянка, С. Д. Борук, О. В. Кушнір [і ін.] // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2007 – вип. 364: Хімія. – Чернівці – С.145-152.
111. Водянка В. Р. Ингибирование процессов растворения меди и ее сплавов в кислой среде / В.Р. Водянка, С.Д. Борук, Я.Ю. Тевтуль [і ін.] // 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.
112. Макаров А.С. Ингибирование растворения меди и ее сплавов в кислой среде производными тиоамидов / А. С. Макаров, В. Р. Водянка, С. Д. Борук [і ін.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. Научно-технический журнал. – 2009 – №2 – С. 49-52.
113. Водянка В. Застосування речовин комплексоутворювачів для зменшення швидкості розчинення кольорових металів у агресивних середовищах / Віра Водянка, Сергій Борук, Олег Кушнір [і ін.] // Збірник наукових праць: одинадцята наук. конф., 30 травня – 1 червня 2007 р. – Л., 2007. – С. Ф61.
114. Дамаскин Б. Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. – М.: Наука, 1968. – С. 243–256.
115. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии / Левин А. И. – М.: Химия. – 1972. – С. 295–321.
116. Кравцов В. И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов / Кравцов В. И. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. – 121 с.

117. 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.
118. Масенко М. Є. Вплив хронічної інтоксикації сполуками важких металів на формування йододефіцитних та залізодефіцитних станів у дітей / М. Є. Масенко // Український журнал екстремальної медицини імені Г. О. Можаєва. – 2008 – Т.9 – №4 – С. 116-119.
119. Жабченко І. А. Сучасні погляди на метаболізм заліза та профілактику анемії у вагітних в умовах екологічних негараздів / І. А. Жабченко, О.М. Бондаренко // Вісник наукових досліджень. – 2002 – №3 – С. 11-12.
120. Власик Л. Аналіз сезонної динаміки забруднення азотовмісними речовинами питної води децентралізованих джерел водопостачання Чернівецької області / Л. Власик, І. Прунчак, В. Янчук // Буковинський медичний вісник – 2002 – №3 – С. 160-162.
121. Горішна О. В. Екологія довкілля і стан здоров'я дітей. Антропогенна дія нітратів / О. В. Горішна // Перинатологія та педіатрія – 2001 – №1 – С. 60-64.
122. Запорожан В. Роль ендогенного оксида азота в індукції опухолевого росту / В. Запорожан, А. Гоженко, Т. Корнеєнко [і ін.] // Український журнал екстремальної медицини імені Г.О. Можаєва – 2002 – Т.3 – №2 – С. 77-81.
123. Тевтуль Я.Ю. До питання про попередження техногенного забруднення прикордонних природних вод сполуками феруму / Я. Ю. Тевтуль, О.В. Нечипоренко, С. Б. Єрмоленко [і ін.] // Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки: Матеріали Шостої Міжнародної наукової конференції (Чернівці, 11 – 12 травня 2007 року) – Ч., Зелена Буковина, 2007. – С.233 – 235.
124. Кирилеско О.Л. Утилізація та рекуперація вторинних матеріальних ресурсів: Навчальний посібник / О. Л. Кирмлеско – Харків, Національний технічний університет “ХПІ” – 2003 – 425 с.

125. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг – Л. Химия, – 1974. – 352 с.
126. Образцов В. В. Адсорбція та інгібіторні властивості комплексів на основі водорозчинних полімерів і ПАР / В. В. Образцов, Н. В. Аміруллоєва, Г. В. Баліоз [і ін.] // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008 – Вип. 401. – С. 35–37.
127. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
128. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., – 2002. – 352 с.
129. Франчук Г.М. Комплексный подход к обеспечению экологической безопасности в перспективном машиностроении / Г. М. Франчук, Е. А. Бовсуновский // Вестник БГТУ. – 2004 – №8 – ч. III – С. 166 – 169.
130. Ткачук К.Н. Система державного нагляду за промисловою безпекою та охороною праці / К. Н. Ткачук, А. С. Єсипенко, В. Л. Филипчук [і ін.] // Рівне: Редакц.-видавн. центр НУВГП – 2011.– 326 с.
131. Водянка В. Механізм впливу похідних сечовини та тіосемикарбазиду на процеси взаємодії частинок в системі сталь – продукти корозії / Віра Водянка, Сергій Борук, Олег Кушнір [і ін.] // Львівські хімічні читання 2009: Збірник наукових праць. Дванадцята наукова конференція (Львів, 1 – 2 червня 2007 року) – Л., 2009. – С.Т6.
132. Водянка В.Р. Використання реакцій комплексоутворення для захисту поверхні металу при проведенні хімічної обробки його поверхні та вилучення іонів з відпрацьованих розчинів / В. Р. Водянка, С. Д. Борук, А. О. Федоров [і ін.] // Наук. вісник ЧНУ Хімія. – Чернівці – 2009. – Вип. 473 – С. 25-29.
133. Борук С.Д. Дослідження комплексоутворення тіосемикарбазону 2,4-дигідроксibenзальдегіду з важкими металами / С. Д. Борук, В. М. Кушнір,

- В. Р. Водянка // Домбровські хімічні читання 2005: Тези доповідей Української конференції (Чернівці, 21-23 вересня 2005р.) – Ч. – 2005 – С. 55.
134. Пляцук Л. Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л. Д. Пляцук, О. С. Мельник // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки – 2008 – №2 – С. 116 – 120.
135. Вступ до медичної геології / За редакцією Г.І. Рудька, О.М. Адаменка. – К.: Вид-во «Академпрес» – 2010 – Т.1 – 736 с.
136. Водянка В. Р. Вплив похідних сечовини та тіосемикарбазиду на агрегативну та седиментаційну стійкість гідро суспензій заліза та продуктів корозії / В. Р. Водянка, С. Д. Борук, А. С. Макаров [і ін.] // Науковий вісник Чернівецького університету – 2008 – вип. 422: Хімія. – Чернівці – С.89-94.
137. Борук С. Д. Влияние интенсивности межчастичных взаимодействий в системе металл – продукты коррозии на параметры процесса химической обработки поверхности стали / С. Д. Борук, В. Р. Водянка // 1-я Международная научно-практическая конференция научно-техническая выставка-форум «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы.» – (Одесса, 28.09–02.10. 2009) – Сборник тезисов. Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова – С.160-161.
138. Скорчеллетти В. В. Теретическая электрохимия / Скорчеллетти В. В. – М.-Л.: Химия. – 1965. – С. 432–456.
139. Методы измерения в электрохимии: [под. ред. Ю. А. Чизмадзева]. – М.: Мир. – Т. I, II. – 1977. – С. 344–345.
140. Томашов Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Томашов Н. Д. Чернова Г. П. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
141. ДСТУ 3830-98. Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять. Введ. 4.01.99.- К.: Держстандарт, 1999. – 32 с.
142. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – М.: Мир, 1969. – Т. 3. – 592 с.

143. Татарченко Г. О. Электрохимическое поведение Ст 3 в водных растворах комплексонов / Г. О. Татарченко, Б. Н. Шукайло, Н. А. Тодорко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 401. – С. 156-157.
144. Попель А. А. Исследование комплексообразования ионов меди (II) и никеля (II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водных растворах / А. А. Попель, В. А. Щукин // Журн. неорг. химии. – 1975. – Т.20, № 7. – С. 1917–1924.
145. Водянка В. 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: Тези Міжнародної конференції за результатами фундаментальних досліджень за 2006 рік в рамках транскордонного співробітництва (Чернівці, 17 – 18 квітня 2007 р.) – Ч. – 2007. – С. 36.
146. Водянка В. Підвищення ефективності мембранних процесів очистки стічних вод / Віра Водянка, Сергій Борук //Збірник наукових праць. Україна-Румунія: Транскордонне співробітництво. – Ч. – 2007 – С. 27-35.
147. Филипчук В. Л. Очищення багатокomпонентних металоміщуючих стічних вод промислових підприємств – Рівне : УДУВГП – 2004 – 232 с. (Монографія).
148. 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 гідравліка і пневматика. Всеукраїнський науково-технічний журнал. – 2009 – №2 (24) – С. 14-18.
149. Водянка В. Р. Применение тиосемикарбазида в процессах баромембранной очистки сточных вод. / В. Р. Водянка, А. С. Макаров, М. Н. Балакіна [и др.] // Химия и технология воды. – 2011 – т. 33 – №3 – С. 334-344.

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

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

ДОДАТКИ



КОНУХ

«МАШЗАВОД»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор

Чернівецького

національного університету

імені Юрія Федьковича

проф. Мельничук С.В.

2008 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний інженер

ТОВ «Машзавод»

Чернівці, вул. Прутська 16

Карасьов В.О.

2008 р.



А К Т

дослідно-промислових випробувань за темою «ПІДВИЩЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ РОЗЧИНІВ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ ЧОРНИХ ТА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ»

У відповідності до програми робіт по розробці та впровадженню маловідходних та ресурсозберігаючих технологій та скороченню вмісту сполук металів у стічних водах підприємства в період з 02.09.08 по 10.09.08 на ТОВ «Машзавод» були проведені дослідно-промислові випробування по підвищенню продуктивності робочих розчинів очистки травлення поверхні чорних металів наступного складу (г/л):

Хлоридна кислота ($d=1,19 \text{ г/см}^3$)	- 35;
Нітратна кислота ($d=1,34 \text{ г/см}^3$)	- 40;
Бензолсульфо кислота	- 10;
Алюмінію (III) сульфат	- 2,0.

та розчину полірування поверхні виробів з міді та її сплавів наступного складу:

H_3PO_4 ($d = 1,834$)	- 275 мл;
CH_3COOH ($d = 1,049$)	- 125 мл;
HNO_3 ($d = 1,340$)	- 100 мл;
Тіосечовина	- 0,2 г.

шляхом використання речовин, інгібуючих процеси розчинення металів в кислому середовищі для зменшення швидкості розчинення металу виробу, збільшення площі поверхні виробу, що обробляється одиницею об'єму розчину.

Мета роботи: підвищення продуктивності розчинів хімічної обробки поверхні металів. Для її досягнення запропоновано вводити до робочих розчинів інгібіторів розчинення похідних сечовини (ацетил сечовина, 4,6-діметіл-1,2-дігідропіримідон-2 (в подальшому піримідон-2) або тіосемікарбазид.

Робочий розчин очистки і травлення поверхні сталі готували наступним чином: в воду вносять компоненти в такій послідовності: хлоридна кислота, нітратна кислота, сульфосаліцилова кислота і ацетилсечовину або тіосемікарбазид у наступних співвідношеннях (г/дм³):

Хлоридна кислота ($d = 1,19$ г/см³) – 180-250;

Нітратна кислота ($d = 1,34$ г/см³) – 60-180;

Сульфосаліцилова кислота – 8-10;

Ацетилсечовина або тіосемікарбазид – 1,5-2,0.

Ацетил сечовину або тіосемікарбазид необхідно вводити до складу розчину безпосередньо перед його використанням. Об'єм робочого розчину готують таким чином, щоб на 1 м² поверхні, що обробляється приходилось 80–100 л розчину.

Робочий розчин полірування сплавів міді (латунь) готували наступним чином: до ємності з ортофосфорною кислотою послідовно вводять оцтову та нітратну кислоти та тіосемікарбазид у наступних співвідношеннях (г/дм³):

H₃PO₄ ($d = 1,834$) – 275 мл;

CH₃COOH ($d = 1,049$) – 125 мл;

HNO₃ ($d = 1,340$) – 100 мл;

Тіосемікарбазид – 1,5-2,0 г.

Тіосемікарбазид необхідно вводити до складу розчину безпосередньо перед його використанням. Об'єм робочого розчину готують таким чином, щоб на 1 м² поверхні, що обробляється приходилось 80–100 л розчину.

Випробування проводили у стандартних ваннах хімічної обробки поверхні металу. Як об'єкти при проведенні випробувань використовували листи сталі СТ-10 та СТ-3 покриті брудом, окалиною та продуктами корозії та листи латуні, покриті оксидною плівкою.

При проведенні дослідно-промислових випробувань ефективність проведення процесів хімічної обробки металів контролювали за наступними показниками:

- зміна маси зразків під час проведення хімічної обробки їх поверхні;
- швидкість проходження процесу обробки;
- якість очистки та поліровки поверхні металів після проведення обробки (контролювалась візуально та за допомогою блискоміру);

- вміст сполук металів у робочих розчинах після проведення контрольної обробки поверхні металів;
- інтенсивність процесів газовиділення під час проведення обробки;

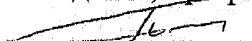
Під час проведення дослідно-промислових випробувань було встановлено, що застосування запропонованих речовин дозволяє значно підвищити продуктивність робочих розчинів. Так при проведенні очистки і травлення поверхні сталі площа, яку можна обробити одиницею об'єму розчину зростає в середньому на 40 %, при проведенні полірування латуні – на 70 %. Якість поверхні зразків, порівняно із контрольним дослідом, покращується, про що свідчить зростання блиску їх поверхні. При цьому не відбувається погіршення експлуатаційних характеристик розчинів. Час, за який досягається необхідний ступінь обробки поверхні не збільшується при обробці поверхні чорних металів та скорочується в середньому на 1 хвилину при проведенні поліровки міді та її сплавів. Накопичення сполук металів у робочих розчинах відбувається більш повільно. Розчини не розігріваються, що робить процес більш контрольованим. При проведенні процесу хімічної обробки металу робочими розчинами, що містять вказані речовини значно скорочується газовиділення (в першу чергу оксидів азоту), що покращує умови праці.

Враховуючі зростаючі вимоги до вмісту у стічних водах сполук металів, в першу чергу кольорових, було проведено визначення впливу рекомендованих речовин на ефективність процесів очистки стічних вод. Було встановлено, що їх введення не впливає на ступінь очистки відпрацьованих розчинів від іонів феруму, ступінь вилучення іонів купруму зростає на 15-20 %.


Проведені випробування показали доцільність впровадження науково-технічної розробки на підприємствах машинобудування.

Від Чернівецького національного
університету:

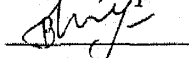
Зав. кафедрою фізичної хімії
і екології хімічних виробництв
д.х.н., професор

 Тевтуль Я.Ю.

К.х.н., доцент

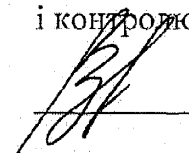
 Борук С.Д.

Ст. лаборант

 Водянка В.Р.

Від ТОВ «Машзавод»

Керівник єдиної служби метрології
і контролю

 Лебухорський В.Р.

Статистична оцінка отриманих результатів

Вимірювання експериментальних величин мали певні похибки. Тому проводили серії вимірів (від 3 до 6) та розраховували середні значення.

Значення вимірюваних величин мали певні похибки:

а) робота на аналітичних вагах давала абсолютну похибку 0,0005г. Тому відносна похибка приготування наважок та розчинів під час визначення значень адсорбції, з урахуванням аналітичної оцінки експериментальних результатів не перевищувала 2%;

б) похибка визначення блиску поверхні не перевищувала 1 %;

в) при визначенні коефіцієнта седиментаційної та агрегативної стійкості похибка у вимірюванні оптичної густини складала 0,002, а швидкості зміни оптичної густини 0,005. Тому відносна похибка визначення цих величин не перевищувала 1%;

г) похибка у визначенні адсорбційної здатності та електрокінетичного потенціалу частинок, враховуючи різницю розмірів частинок та їх агрегатів, складала 3 %.

д) похибка у визначенні викиду нітроген оксидів у повітряний басейн складала 1 %.

Таблиця 3.1. – Значення оптичної густини D водних розчинів піримідону, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші для довжин хвиль λ

λ , нм	D розчину сульфосаліцилової кислоти	D розчину сульфосаліцилової кислоти і піримідону	D розчину піримідону
1	2	3	4
200	0,674	0,776	0,563
205	0,675	0,778	0,563
210	0,675	0,779	0,564
215	0,678	0,782	0,564
220	0,679	0,782	0,564
225	0,681	0,784	0,565
230	0,682	0,786	0,565
235	0,684	0,787	0,566
240	0,684	0,788	0,567
245	0,685	0,79	0,566
250	0,687	0,791	0,566
255	0,688	0,79	0,566
260	0,689	0,792	0,567
265	0,69	0,793	0,567
270	0,689	0,793	0,567
275	0,69	0,79	0,567
280	0,69	0,785	0,567
285	0,691	0,782	0,568
290	0,691	0,782	0,568
295	0,686	0,782	0,565
300	0,672	0,776	0,558
305	0,662	0,781	0,557
310	0,668	0,816	0,571
315	0,644	0,887	0,583
320	0,628	0,879	0,621
325	0,655	0,873	0,755
330	0,668	0,907	0,735
335	0,675	0,912	0,814
340	0,675	0,817	0,601
345	0,668	0,701	0,577
350	0,668	0,563	0,51
355	0,661	0,437	0,479

Продовження таблиці 3.1.			
1	2	3	4
360	0,651	0,405	0,464
365	0,641	0,339	0,452
370	0,632	0,306	0,44
375	0,624	0,296	0,43
380	0,617	0,268	0,429
385	0,602	0,226	0,41
390	0,579	0,225	0,333
395	0,512	0,225	0,277
400	0,481	0,226	0,208
405	0,463	0,224	
410	0,455	0,225	
415	0,441		
420	0,434		
425	0,429		
430	0,4		
435	0,331		
440	0,279		
445	0,211		

Таблиця 3.2. – Значення оптичної густини D водних розчинів тіосемікарбазиду, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші для довжин хвиль λ

λ , нм	D розчину тіосемі- карбазиду	D розчину сульфосаліцилової кислоти	D розчину сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду	D розчину тіосемікарбазиду кислому розчині
1	2	3	4	5
200	0,674	1	0,648	0,574
205	0,675	0,721	0,649	0,575
210	0,675	0,553	0,648	0,575
215	0,678	0,431	0,649	0,578
220	0,679	0,415	0,65	0,579
225	0,681	0,509	0,651	0,581
230	0,682	0,678	0,65	0,582
235	0,684	0,839	0,652	0,584
240	0,684	0,839	0,652	0,584
245	0,685	0,648	0,652	0,585
250	0,687	0,398	0,654	0,587
255	0,688	0,201	0,654	0,588
260	0,689	0,097	0,653	0,589
265	0,69	0,048	0,653	0,592
270	0,689	0,022	0,651	0,588
275	0,69	0,015	0,653	0,589
280	0,69	0,013	0,652	0,59
285	0,691	0,011	0,653	0,591
290	0,691	0,011	0,653	0,591
295	0,686	0,011	0,647	0,586
300	0,672	0,011	0,633	0,572
305	0,662	0,007	0,621	0,562
310	0,668	0,007	0,619	0,568
315	0,644	0,004	0,596	0,544
320	0,628	0,004	0,578	0,528
325	0,655	0,004	0,603	0,555
330	0,668	0,004	0,613	0,568
335	0,675	0,004	0,618	0,574
340	0,675	0,004	0,618	0,574
345	0,668	0,004	0,612	0,567
350	0,668	0,004	0,61	0,567

Продовження таблиці 3.2.				
1	2	3	4	5
355	0,661	0,004	0,605	0,56
360	0,651	0,004	0,595	0,561
365	0,641	0,004	0,579	0,541
370	0,632	0,004	0,567	0,532
375	0,624	0,004	0,552	0,523
380	0,617	0,004	0,549	0,516
385	0,602	0,004	0,532	0,501
390	0,579	0,004	0,522	0,479
395	0,512	0,004	0,497	0,412
400	0,481	0,004	0,483	0,381
405	0,463		0,452	0,361
410	0,455		0,431	0,354
415	0,441		0,412	0,344
420	0,434		0,395	0,334
425	0,429		0,371	0,328
430	0,4		0,351	0,3
435	0,331		0,279	0,231
440	0,279		0,219	0,179
445	0,211		0,178	0,111
450	0,201		0,154	0,101

Таблиця 3.3. – Значення оптичної густини D водних розчинів сечовини, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші для довжин хвиль λ

λ , нм	D розчину сульфосаліцилової кислоти і сечовини	D розчину сечовини	D розчину сульфосаліцилової кислоти	D розчину сечовини кислому розчині
1	2	3	4	5
200	0,674	0,33	0,563	0,474
205	0,675	0,33	0,563	0,475
210	0,675	0,34	0,564	0,475
215	0,678	0,32	0,564	0,478
220	0,679	0,31	0,564	0,479
225	0,681	0,35	0,565	0,481
230	0,682	0,42	0,565	0,482
235	0,684	0,63	0,566	0,484
240	0,684	0,71	0,567	0,484
245	0,685	0,99	0,566	0,485
250	0,687	0,78	0,566	0,487
255	0,688	0,55	0,566	0,488
260	0,689	0,53	0,567	0,489
265	0,69	0,49	0,567	0,49
270	0,689	0,47	0,567	0,489
275	0,69	0,32	0,567	0,49
280	0,69	0,27	0,567	0,49
285	0,691	0,21	0,568	0,49
290	0,691	0,21	0,565	0,49
295	0,686	0,21	0,557	0,486
300	0,672	0,21	0,547	0,472
305	0,662	0,21	0,568	0,472
310	0,668	0,21	0,581	0,472
315	0,644	0,21	0,591	0,472
320	0,628	0,21	0,821	0,471
325	0,655	0,21	0,7	0,464
330	0,668	0,21	0,55	0,452
335	0,675	0,21	0,53	0,4
340	0,675	0,21	0,49	0,389
345	0,668		0,47	0,372
350	0,668		0,32	0,361
355	0,661		0,27	0,352

Продовження таблиці 3.3.				
1	2	3	4	5
360	0,651		0,21	0,321
365	0,641		0,21	0,301
370	0,632		0,21	0,301
375	0,624		0,21	0,3
380	0,617		0,21	0,3
385	0,602		0,21	0,3
390	0,579		0,21	0,3
395	0,512		0,21	
400	0,481		0,21	
405	0,463		0,21	
410	0,455			
415	0,441			
420	0,434			
425	0,429			
430	0,4			
435	0,331			
440	0,279			
445	0,211			

Таблиці 3.4. – Значення оптичної густини D водних розчинів ацетилсечовини, сульфосаліцилової кислоти та їх суміші для довжин хвиль λ

λ , нм	D розчину сульфосаліцилової кислоти	D розчину ацетилсечовини	D розчину сульфосаліцилової кислоти і ацетилсечовини	D розчину ацетилсечовини кислому розчині
1	2	3	4	5
200	0,674	0,512	0,725	0,574
205	0,675	0,512	0,725	0,575
210	0,675	0,512	0,725	0,575
215	0,678	0,512	0,728	0,578
220	0,679	0,512	0,728	0,579
225	0,681	0,534	0,728	0,581
230	0,682	0,542	0,73	0,582
235	0,684	0,559	0,73	0,584
240	0,684	0,563	0,731	0,584
245	0,685	0,564	0,732	0,585
250	0,687	0,588	0,731	0,587
255	0,688	0,598	0,73	0,588
260	0,689	0,613	0,731	0,589
265	0,69	0,812	0,731	0,59
270	0,689	0,642	0,731	0,589
275	0,69	0,613	0,732	0,59
280	0,69	0,598	0,731	0,59
285	0,691	0,542	0,732	0,591
290	0,691	0,411	0,73	0,591
295	0,686	0,388	0,732	0,591
300	0,672	0,361	0,731	0,591
305	0,662	0,321	0,734	0,591
310	0,668	0,299	0,756	0,591
315	0,644	0,279	0,826	0,591
320	0,628	0,255	0,9	0,558
325	0,655	0,201	0,825	0,544
330	0,668	0,188	0,746	0,531
335	0,675	0,169	0,714	0,521
340	0,675	0,122	0,671	0,501
345	0,668		0,652	0,489
350	0,668		0,625	0,452
355	0,661		0,601	0,381

Продовження таблиці 3.4.				
1	2	3	4	5
360	0,651		0,524	0,321
365	0,641		0,502	0,289
370	0,632		0,464	0,251
375	0,624		0,424	0,221
380	0,617		0,355	0,189
385	0,602		0,256	0,168
390	0,579		0,199	0,142
395	0,512		0,156	0,128
400	0,481		0,121	0,127
405	0,463			
410	0,455			
415	0,441			
420	0,434			
425	0,429			
430	0,4			
435	0,331			
440	0,279			
445	0,211			

Таблиця 3.5. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сульфосаліцилової кислоти, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сульфосаліцилової кислоти порошком заліза

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,40	0,82	1,69	4,48	6,44	9,36
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0040	0,0072	0,0124	0,0209	0,0225	0,0256
$C_p/A_{\text{експ.}}$	100	113	136	214	286	365
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 29,857 \cdot C_p + 86,936; R^2 = 0,9983$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0040	0,0073	0,0123	0,0203	0,0230	0,0255
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	98	111	137	220	279	366

Таблиця 3.6. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сульфосаліцилової кислоти, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сульфосаліцилової кислоти порошком вуглецевої сталі Ст10

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,41	0,86	1,45	4,58	6,55	9,51
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0034	0,0056	0,0099	0,0167	0,0180	0,0196
$C_p/A_{\text{експ.}}$	122	153	176	274	363	485
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 38,965 \cdot C_p + 108,48; R^2 = 0,9966$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0033	0,0060	0,0099	0,0160	0,0180	0,0198
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	124	142	176	286	363	479

Таблиця 3.7. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сульфосаліцилової кислоти, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сульфосаліцилової кислоти порошком ферум(III) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,37	0,77	1,63	4,42	6,3	9,25
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0005	0,0092	0,0148	0,0231	0,0280	0,0299
$C_p/A_{\text{експ.}}$	75	84	110	191	225	309
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 26,212 \cdot C_p + 66,303; R^2 = 0,997$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0049	0,0089	0,0149	0,0242	0,0270	0,0299
$C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$	76	86	109	182	231	309

Таблиця 3.8. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сульфосаліцилової кислоти, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сульфосаліцилової кислоти порошком ферум(II) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,19	0,46	1,125	4,07	6,03	9,00
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0123	0,0215	0,0350	0,0365	0,0388	0,0398
$C_p/A_{\text{експ.}}$	15	21	32	111	155	226
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 24,209 \cdot C_p + 9,1066; R^2 = 0,999$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0146	0,0230	0,0310	0,0380	0,0388	0,0398
$C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$	13	20	36	107	155	226

Таблиця 3.9. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій ацетилсечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції ацетилсечовини порошком заліза

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,26	0,58	1,34	4,24	6,23	9,22
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0096	0,0167	0,0263	0,0303	0,0307	0,0312
$C_p/A_{\text{експ.}}$	27	34	50	139	202	295
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 30,175 \cdot C_p + 15,199; R^2 = 0,999$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0112	0,01777	0,0241	0,0296	0,0307	0,0314
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	23	32	55	143	203	293

Таблиця 3.10. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій ацетилсечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції ацетилсечовини порошком вуглецевої сталі Ст10

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,30	0,665	1,475	4,390	6,385	9,375
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0077	0,0134	0,0210	0,0242	0,0246	0,0250
$C_p/A_{\text{експ.}}$	38	49	70	181	259	375
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 37,316 \cdot C_p + 21,969; R^2 = 0,9987$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0090	0,0142	0,0192	0,0236	0,0245	0,0252
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	33	46	77	185	260	371

Таблиця 3.11. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій ацетилсечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції ацетилсечовини порошком ферум(III) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,350	0,775	1,680	4,650	6,640	9,600
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0060	0,0098	0,0127	0,0142	0,0146	0,0147
$C_p/A_{\text{експ.}}$	58	77	132	327	545	653
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 64,633 \cdot C_p + 28,796; R^2 = 0,9996$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0068	0,0097	0,0122	0,0141	0,0145	0,0147
$C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$	51	77	137	329	457	649

Таблиця 3.12. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій ацетилсечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції ацетилсечовини порошком ферум(II) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,36	0,77	1,3	4,63	6,59	9,58
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0056	0,0092	0,0132	0,0147	0,0161	0,0166
$C_p/A_{\text{експ.}}$	64	83	98	314	409	577
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 56,532 \cdot C_p + 39,103; R^2 = 0,998$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0060	0,0093	0,0115	0,0153	0,0160	0,0165
$C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$	59	82	112	300	411	580

Таблиця 3.13. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сечовини порошком заліза

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,445	0,905	1,840	4,770	6,750	9,740
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0022	0,0038	0,0064	0,0092	0,0100	0,0104
$C_p/A_{\text{експ.}}$	202	238	287	518	675	936
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 78,581 \cdot C_p + 156,1; R^2 = 0,9987$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0023	0,0039	0,0061	0,0089	0,0098	0,0105
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	191	227	300	530	686	921

Таблиця 3.14. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сечовини порошком вуглецевої сталі Ст10

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,445	0,915	1,86	4,78	6,775	9,770
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0022	0,0034	0,0056	0,0087	0,0090	0,0092
$C_p/A_{\text{експ.}}$	202	269	332	549	752	106
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 89,287 \cdot C_p + 162,69; R^2 = 0,9942$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0022	0,0037	0,0056	0,0081	0,0088	0,0094
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	202	244	328	589	767	1035

Таблиця 3.15. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сечовини порошком ферум(III) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,43	0,87	1,8	4,73	6,71	9,71
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0028	0,0049	0,0078	0,0108	0,0113	0,0113
$C_p/A_{\text{експ.}}$	153	177	230	437	593	859
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 75,482 \cdot C_p + 103,75; R^2 = 0,9955$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0032	0,0051	0,0075	0,0103	0,0110	0,0116
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	136	169	239	460	610	836

Таблиця 3.16. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій сечовини, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції сечовини порошком ферум(II) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,415	0,855	1,780	4,690	6,670	9,670
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0034	0,0058	0,0088	0,0123	0,0130	0,0132
$C_p/A_{\text{експ.}}$	122	147	202	381	513	732
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 64,908 \cdot C_p + 88,31; R^2 = 0,9987$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0035	0,0059	0,0087	0,0119	0,0128	0,0135
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	117	143	203	392	521	715

Таблиця 3.17. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій піримідину, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції піримідину порошком заліза

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,47	0,95	1,93	4,91	6,89	9,89
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0012	0,0020	0,0026	0,0036	0,0044	0,0044
$C_p/A_{\text{експ.}}$	391	475	742	1363	1565	2247
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 192,96 \cdot C_p + 325,2; R^2 = 0,992$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0011	0,0029	0,0028	0,0038	0,0042	0,0044
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	415	508	698	1272	1654	2233

Таблиця 3.18. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій піримідину, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції піримідину порошком вуглецевої сталі Ст10

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,48	0,96	1,95	4,93	6,92	9,91
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0009	0,0015	0,0021	0,0028	0,0034	0,0036
$C_p/A_{\text{експ.}}$	533	640	928	1760	2035	2752
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 235,39 \cdot C_p + 454,66; R^2 = 0,992$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0008	0,0014	0,0021	0,0030	0,0033	0,0036
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	567	680	913	1615	2083	2783

Таблиця 3.19. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій піримідину, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції піримідину порошком ферум(III) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,45	0,92	1,87	4,84	6,84	9,83
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0020	0,0031	0,0049	0,0061	0,0064	0,0067
$C_p/A_{\text{експ.}}$	225	296	381	793	1068	1467
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 132,79 \cdot C_p + 157,25; R^2 = 0,999$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0020	0,0032	0,0046	0,0060	0,0064	0,0067
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	217	279	405	799	1065	1467

Таблиця 3.20. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій піримідину, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції піримідину порошком ферум(II) оксиду

C_0 , г/л	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0
C_p , г/л	0,45	0,91	1,87	4,83	6,82	9,82
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,0018	0,0034	0,0052	0,0067	0,0070	0,0073
$C_p/A_{\text{експ.}}$	250	267	359	720	974	1345
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 119,19 \cdot C_p + 161,84; R^2 = 0,997$						
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,0020	0,0033	0,0048	0,0065	0,0070	0,0074
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	215	270	384	737	974	1332

Таблиця 3.21. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій тіосемікарбазиду, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції тіосемікарбазиду порошком заліза

C_0 , г/л	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
C_p , г/л	0,047	0,094	0,140	0,190	0,240
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,00012	0,00022	0,00030	0,00036	0,00039
$C_p/A_{\text{експ.}}$	391	427	466	527	615
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 1140,6 \cdot C_p + 323,01; R^2 = 0,9683$					
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,00013	0,00022	0,00029	0,00035	0,0004
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	376	430	482	539	596

Таблиця 3.22. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій тіосемікарбазиду, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції тіосемікарбазиду порошком вуглецевої сталі Ст10

C_0 , г/л	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
C_p , г/л	0,047	0,095	0,140	0,190	0,240
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,00010	0,00017	0,00026	0,00030	0,00034
$C_p/A_{\text{експ.}}$	470	558	538	633	705
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 1138,9 \cdot C_p + 418,6; R^2 = 0,9159$					
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,00010	0,00018	0,00024	0,00030	0,00035
$C_p/A_{\text{Ленгмюр.}}$	472	526	578	634	691

Таблиця 3.23. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій тіосемікарбазиду, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції тіосемікарбазиду порошком ферум(III) оксиду

C_0 , г/л	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
C_p , г/л	0,046	0,093	0,140	0,190	0,240
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,00014	0,00026	0,00035	0,00039	0,00041
$C_p/A_{\text{експ.}}$	328	357	400	487	585
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 1332 \cdot C_p + 242,43; R^2 = 0,952$					
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,00015	0,00025	0,00032	0,00038	0,00042
$C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$	303	366	428	495	562

Таблиця 3.24. – Значення початкової C_0 і рівноважної C_p концентрацій тіосемікарбазиду, адсорбції $A_{\text{експ.}}$ і $A_{\text{Ленгмюр.}}$ та $C_p/A_{\text{експ.}}$ і $C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$ для розрахунку і побудови ізотерм адсорбції тіосемікарбазиду порошком ферум(II) оксиду

C_0 , г/л	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
C_p , г/л	0,043	0,090	0,130	0,180	0,230
$A_{\text{експ.}}$, г/г	0,00025	0,00039	0,00046	0,00049	0,00053
$C_p/A_{\text{експ.}}$	172	230	282	367	433
$\frac{C_p}{A_{\text{експ.}}} = 1421,8 \cdot C_p + 105,42; R^2 = 0,9968$					
$A_{\text{Ленгмюр.}}$, г/г	0,00026	0,00038	0,00045	0,00049	0,00053
$C_p/A_{\text{Ленгмюр}}$	166	233	290	361	432

Таблиця 3.25. – Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості (К) продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe₂O₃, FeO і концентрації (С) розчину сульфосаліцилової кислоти

С, г/дм ³	К (продуктів корозії сталі Ст10)	К (Fe ₂ O ₃)	К (FeO)
0	0,036	0,021	0,09
1	0,077	0,057	0,14
2	0,11	0,087	0,169
3	0,14	0,11	0,189
5	0,16	0,12	0,22
7,5	0,18	0,13	0,24
10	0,18	0,13	0,24

Таблиця 3.26. – Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості К продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe₂O₃, FeO і концентрації розчину тіосемікарбазиду

С, г/дм ³	К (продуктів корозії сталі Ст10)	К (Fe ₂ O ₃)	К (FeO)
0	0,025	0,01	0,06
0,05	0,08	0,055	0,13
0,1	0,14	0,11	0,179
0,15	0,17	0,15	0,21
0,2	0,19	0,17	0,217
0,25	0,19	0,17	0,22

Таблиця 3.27. – Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості К продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10; 2 – Fe₂O₃; 3 – FeO і концентрації розчину сульфосаліцилової кислоти і тіосемікарбазиду

С, г/дм ³	К (продуктів корозії сталі Ст10)	К (Fe ₂ O ₃)	К (FeO)
0	0,05	0,022	0,09
1	0,093	0,06	0,156
2	0,13	0,088	0,189
3	0,16	0,12	0,21
5	0,185	0,15	0,225
7,5	0,189	0,16	0,23
10	0,192	0,17	0,23

Таблиця 3.28. – Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості К продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe₂O₃, FeO і концентрації розчину ацетилсечовини

С, г/дм ³	К (продуктів корозії сталі Ст10)	К (Fe ₂ O ₃)	К (FeO)
0	0,035	0,019	0,065
0,2	0,073	0,057	0,12
0,4	0,099	0,078	0,164
0,6	0,12	0,099	0,184
1	0,145	0,12	0,199
1,5	0,165	0,14	0,21
2	0,17	0,145	0,214

Таблиця 3.29. – Значення коефіцієнта седиментаційної стійкості К продуктів корозії вуглецевої сталі Ст10, Fe₂O₃, FeO і концентрації сульфосаліцилової кислоти і ацетилсечовини

C, г/дм ³	К (продуктів корозії сталі Ст10)	К (Fe ₂ O ₃)	К (FeO)
0	0,03	0,01	0,06
1	0,073	0,045	0,096
2	0,098	0,08	0,135
3	0,12	0,099	0,17
5	0,14	0,125	0,199
7,5	0,16	0,145	0,21
10	0,163	0,15	0,215

Таблиця 3.30. – Час (t), протягом якого частинки порошку ферум(II) оксид, ферум(III) оксид чи продуктів корозії сталі Ст10 переміщувалися на відстань $0,38 \cdot 10^{-3}$ м, значення електрокінетичного потенціалу (ξ) систем «порошки – сульфосаліцилова кислота» при різних концентраціях

C, г/дм ³	t(FeO), с	ξ (FeO), мВ	t(Fe ₂ O ₃), с	ξ (Fe ₂ O ₃), мВ	t(продуктів корозії ста- лі Ст10), с	ξ (продуктів корозії ста- лі Ст10), мВ
0	41	14	53	18	106	7
1,0	21	28	27	35	35	21
2,0	16	38	20	46	23	32
3,0	13	48	15	56	18	40
5,0	11	61	12	67	13	55
7,5	10	66	11	71	12	61
10,0	10	70	11	74	11	65

Таблиця 3.31. – Час (t), протягом якого частинки порошку ферум(II) оксид, ферум(III) оксид чи продуктів корозії сталі Ст10 переміщувалися на відстань $0,38 \cdot 10^{-3}$ м, значення електрокінетичного потенціалу (ξ) систем «порошки – тіосемікарбазид» при різних концентраціях

C, г/дм ³	t(FeO), с	ξ (FeO), мВ	t(Fe ₂ O ₃), с	ξ (Fe ₂ O ₃), мВ	t(продуктів корозії сталі Ст10), с	ξ (продуктів корозії ста- лі Ст10), мВ
0	41	12	62	18	93	8
0,05	14	44	16	52	23	32
0,10	10	66	11	76	15	49
0,15	8	82	9	93	11	66
0,20	8	93	8	99	9	79
0,25	8	95	8	99	9	83

Таблиця 3.32. – Час (t), протягом якого частинки порошку ферум(II) оксид, ферум(III) оксид чи продуктів корозії сталі Ст10 переміщувалися на відстань $0,38 \cdot 10^{-3}$ м, значення електрокінетичного потенціалу (ξ) систем «порошки – сульфосаліцилова кислота у сукупності з тіосемікарбазидом» при різних концентраціях

C, г/дм ³	t(FeO), с	ξ (FeO), мВ	t(Fe ₂ O ₃), с	ξ (Fe ₂ O ₃), мВ	t(продуктів корозії ста- лі Ст10), с	ξ (продуктів корозії ста- лі Ст10), мВ
0	37	15	49	20	82	9
1,0	18	28	26	40	35	21
2,0	15	37	20	50	28	26
3,0	14	44	17	55	24	31
5,0	13	49	15	60	19	38
7,5	12	53	14	64	17	44
10,0	11	56	13	68	15	48

Таблиця 3.33. – Час (t), протягом якого частинки порошку ферум(II) оксид, ферум(III) оксид чи продуктів корозії сталі Ст10 переміщувалися на відстань $0,38 \cdot 10^{-3}$ м, значення електрокінетичного потенціалу (ξ) систем «порошки – ацетилсечовина» при різних концентраціях

C, г/дм ³	t(FeO), с	ξ (FeO), мВ	t(Fe ₂ O ₃), с	ξ (Fe ₂ O ₃), мВ	t(продуктів корозії сталі Ст10), с	ξ (продуктів корозії сталі Ст10), мВ
0	34	15	50	22	83	9
0,2	17	34	22	44	34	22
0,4	14	44	17	52	22	34
0,6	13	48	16	58	18	41
1,0	12	56	13	64	14	52
1,5	11	63	12	67	13	59
2,0	10	66	11	71	12	63

Таблиця 3.34. – Час (t), протягом якого частинки порошку ферум(II) оксид, ферум(III) оксид чи продуктів корозії сталі Ст10 переміщувалися на відстань $0,38 \cdot 10^{-3}$ м, значення електрокінетичного потенціалу (ξ) систем «порошки – сульфосаліцилова кислота у сукупності з ацетилсечовиною» при різних концентраціях

C, г/дм ³	t(FeO), с	ξ (FeO), мВ	t(Fe ₂ O ₃), с	ξ (Fe ₂ O ₃), мВ	t(продуктів корозії сталі Ст10), с	ξ (продуктів корозії сталі Ст10), мВ
0	41	15	50	18	75	10
1,0	22	31	24	34	34	22
2,0	17	41	18	44	23	32
3,0	15	45	17	50	20	38
5,0	14	49	15	54	17	44
7,5	13	53	14	56	16	48
10,0	13	54	14	57	15	50

Таблиця 3.35. – Значення оптичної густини D водних розчинів комплексу (FeCl_3 і тіосемікарбазид), тіосемікарбазиду, солі FeCl_3 для довжин хвиль λ

λ , нм	D розчину FeCl_3 і тіосемікарбазиду	D розчину тіосемікарбазиду	D , розчину FeCl_3
230	1	0,197	0,004
235	0,721	0,173	0,003
240	0,553	0,168	0,003
245	0,431	0,178	0,003
250	0,415	0,182	0,001
255	0,509	0,184	0,001
260	0,678	0,167	0,002
265	0,839	0,137	0,003
270	0,839	0,130	0,004
275	0,648	0,136	0,002
280	0,398	0,142	0,007
285	0,201	0,141	0,008
290	0,097	0,147	0,009
295	0,048	0,257	0,011
300	0,022	0,268	0,012
305	0,015	0,276	0,012
310	0,013	0,381	0,014
315	0,011	0,277	0,015
320	0,011	0,267	0,015
325	0,011	0,252	0,016
330	0,011	0,228	0,017
335	0,007	0,105	0,018
340	0,007	0,080	0,019
345	0,004	0,066	0,020
350	0,004	0,056	0,021
355	0,004	0,049	0,021
360	0,004	0,041	0,020
365	0,004	0,037	0,018
370	0,004	0,032	0,017
375	0,004	0,029	0,017
380	0,004	0,029	0,014
385	0,004	0,029	0,013
390	0,004	0,029	0,011
395	0,004	0,029	0,008
400	0,004	0,029	0,007

Таблиця 3.36. – Значення оптичної густини D водних розчинів комплексу (CuSO_4 і тіосемікарбазиду), тіосемікарбазиду, солі CuSO_4 для довжин хвиль λ

λ , нм	D розчину CuSO_4 і тіосемікарбазиду	D розчину тіосемікарбазиду	D розчину CuSO_4
230	1	0,334	0,036
235	0,721	0,295	0,03
240	0,553	0,263	0,026
245	0,431	0,232	0,027
250	0,415	0,228	0,033
255	0,509	0,228	0,032
260	0,678	0,218	0,031
265	0,839	0,193	0,03
270	0,839	0,161	0,03
275	0,648	0,152	0,027
280	0,398	0,156	0,025
285	0,201	0,165	0,021
290	0,097	0,189	0,021
295	0,048	0,24	0,021
300	0,022	0,305	0,022
305	0,015	0,349	0,024
310	0,013	0,365	0,022
315	0,011	0,349	0,02
320	0,011	0,292	0,02
325	0,011	0,237	0,018
330	0,011	0,183	0,018
335	0,007	0,146	0,018
340	0,007	0,126	0,018
345	0,004	0,12	0,017
350	0,004	0,121	0,017
355	0,004	0,127	0,017
360	0,004	0,136	0,018
365	0,004	0,147	0,017
370	0,004	0,159	0,017
375	0,004	0,166	0,016
380	0,004	0,172	0,016
385	0,004	0,172	0,016
390	0,004	0,159	0,014
395	0,004	0,14	0,014
400	0,004	0,108	0,012

Таблиця 3.37. – Значення коефіцієнтів затримування (R) тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності (J_v) для робочого тиску (P)

Об'єм пермеату $V = 10$ мл;

площа геометричної поверхні мембрани $S = 1,5719\text{см}^2$

P, МПа	τ , с	J_v , дм ³ /(м ² ·год)	C_0 (Fe^{3+}), мг/дм ³	C_n (Fe^{3+}), мг/дм ³	R, %
0,10	665	0,0236	180	25,2	86,00
0,25	340	0,0462	180	5,4	97,00
0,50	180	0,08733	180	2,3	98,70
0,75	90	0,1746	180	1,4	99,20
1,00	70	0,2245	180	1,5	99,16
1,25	65	0,2418	180	1,4	99,18

Таблиця 3.38. – Значення коефіцієнтів затримування (R) тіосемікарбазидних комплексів Cu^{2+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності (J_v) від величини робочого тиску

Об'єм пермеату $V = 10$ мл;

площа геометричної поверхні мембрани $S = 1,5719\text{см}^2$

P, МПа	τ , с	J_v , дм ³ /(м ² ·год)	C_0 (Cu^{2+}), мг/дм ³	C_n (Cu^{2+}), мг/дм ³	R, %
0,10	422	0,0372	320	2,80	72,0
0,25	182	0,0864	320	0,15	98,5
0,50	84	0,1871	320	0,11	99,0
0,75	54	0,2911	320	0,07	99,2
1,00	41	0,3834	320	0,08	99,2
1,25	38	0,4136	320	0,07	99,2

Таблиця 3.39. – Вплив вмісту Fe^{3+} у початкових розчинах на коефіцієнти затримання (R) тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} мембраною УПМ-20 та її питому продуктивність (J_v) при $P = 0,75$ МПа

$C_0 (\text{Fe}^{3+})$, мг/л	τ , с	J_v , дм ³ /(м ² ·год)	$J_{v(\text{ср.})}$, дм ³ /(м ² ·год)	$C_n (\text{Fe}^{3+})$, мг/дм ³	R, %
5	77	0,2041	0,2084	0	100,00
10	75	0,2095		0,007	99,92
25	75	0,2095		0,007	99,97
50	75	0,2095		0,039	99,92
70	75	0,2095		0,046	99,93

Таблиця 3.40. – Вплив вмісту Cu^{2+} у початкових розчинах на коефіцієнти затримання (R) тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} мембраною УПМ-20 та її питому продуктивність (J_v) при $P = 0,75$ МПа

$C_0 (\text{Cu}^{2+})$, мг/л	τ , с	J_v , дм ³ /(м ² ·год)	$J_{v(\text{ср.})}$, дм ³ /(м ² ·год)	$C_n (\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³	R, %
5	95	0,1654	0,1724	0,0032	99,93
10	90	0,1746		0,0096	99,90
25	93	0,1690		0,0320	99,87
50	88	0,1786		0,0576	99,88
70	90	0,1746		0,0864	99,87

Таблиця 3.41. – Значення коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності від ступеня відбору пермеату Q_p/Q_3 ; $P = 0,75$ МПа

$V, \text{мл}$	$Q_p/Q_{\text{заг}}, \%$	$\tau, \text{с}$	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	$C_0 (\text{Fe}^{3+}), \text{мг/дм}^3$	$C_n (\text{Fe}^{3+}), \text{мг/дм}^3$	$R, \%$
30	12	92	0,1709	70	0,0037	99,9
30	24	115	0,1366	70	0,0037	99,9
30	36	168	0,0935	70	0,0031	99,9
30	48	275	0,0571	70	0,0018	99,9
30	60	586	0,0268	70	0,0012	99,9
30	72	848	0,0185	70	0,0011	99,9
30	84	1034	0,0152	70	0,0011	99,9
30	96	1382	0,0113	70	0,0011	99,9

Таблиця 3.42. – Значення коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Cu^{2+} мембраною УПМ–20 та її питомої продуктивності від ступеня відбору пермеату Q_p/Q_3 ; $P = 0,75$ МПа

$V, \text{мл}$	$Q_p/Q_{\text{заг}}, \%$	$\tau, \text{с}$	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	$C_0 (\text{Fe}^{3+}), \text{мг/дм}^3$	$C_n (\text{Fe}^{3+}), \text{мг/дм}^3$	$R, \%$
30	12	254	0,1856	70	0,029	99,95
30	24	245	0,1924	70	0,033	99,95
30	36	253	0,1864	70	0,025	99,96
30	48	259	0,1820	70	0,073	99,89
30	60	255	0,1849	70	0,021	99,97
30	72	255	0,1849	70	0,018	99,97
30	84	255	0,1849	70	0,009	99,98
30	96	253	0,1864	70	0,004	99,99

Таблиця 3.43. – Вплив вмісту Fe^{3+} у початкових розчинах на коефіцієнти затримування тіосемікарбазидних комплексів Fe^{3+} мембраною ОПМН–П й її питому продуктивність при $P = 1,0$ МПа

$V_{заг}, \text{мл}$	$Q_n/Q_{заг}, \%$	$\tau, \text{сек}$	$C_0, \text{мг/дм}^3$	$C_n, \text{мг/дм}^3$	$R, \%$	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
30	12	249	70	0,089	99,87	0,0630
30	24	249	70	0,068	99,90	0,0630
30	36	255	70	0,043	99,93	0,0615
30	48	266	70	0,023	99,97	0,0589
30	60	273	70	0,011	99,98	0,0575
30	72	294	70	0,009	99,99	0,0534
30	84	334	70	0,007	99,99	0,0470
30	96	394	70	0,007	99,99	0,0398

Таблиця 3.44. – Значення коефіцієнтів затримування тіосемікарбазидних комплексів Cu^{2+} мембраною ОПМН–П та її питомої продуктивності від ступеня відбору пермеату Q_n/Q_z

$V, \text{мл}$	$Q_n/Q_{заг}, \%$	$\tau, \text{с}$	$C_0 (Cu^{2+}), \text{мг/дм}^3$	$C_n (Cu^{2+}), \text{мг/дм}^3$	$R, \%$	$J_v, \text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
30	12	257	70	0,132	99,81	0,0610
30	24	257	70	0,128	99,82	0,0610
30	36	257	70	0,123	99,82	0,0610
30	48	257	70	0,120	99,83	0,0610
30	60	257	70	0,093	99,87	0,0610
30	72	258	70	0,086	99,88	0,0608
30	84	258	70	0,070	99,90	0,0608
30	96	258	70	0,007	99,99	0,0608