

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технології
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А. Галстян
«_____» _____ 2020 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Хімічний метод нанесення цирконієвого покриття на поверхню
сталі в присутності поверхнево-активних речовин»**

Виконавець: Негреско І.І. студент групи ХП 202 М _____

Керівник: д.х.н., професор Ледовських В.М. _____

Консультанти:
розділу «Охорона праці» _____ Б. Халмурадов
розділу «Охорона навколишнього середовища» _____ А. Гай

Нормоконтролер: М. Максимюк _____

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Г. Галстян

« ____ » _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Негреска Іллі Ігоровича

1. Тема роботи: «Хімічний метод нанесення цирконієвого покриття на поверхню сталі в присутності поверхнево-активних речовин»

Затверджена наказом ректора від 02.10.2020 №1897/от.

2. Термін виконання і захисту студентом роботи: 5 жовтня 2020 року по 31 грудня 2020 року.

3. Вихідні дані до роботи: водний розчин цирконієвих сполук

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Електрохімічна корозія і методи захисту. Розділ 2. Поверхневий натяг та поверхнево-активні речовини. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.

6. Календарний план-графік

№ пор.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Пошук та аналіз літературних джерел відповідно до теми кваліфікаційної роботи	05.10.2020 – 09.10.2020	
2.	Підібрати об'єкти дослідження та освоїти методи та методики дослідження	02.10.2020	
3.	Проведення експериментальних досліджень	04.10.2020 – 28.10.2020	
4.	Розробити розділ з охорони праці та охорони навколишнього середовища	29.10.2020 – 05.11.2020	
5.	Узагальнити матеріал, оформити роботу відповідно до вимог.	06.11.2020 – 16.11.2020	
6.	Підготувати доповідь та презентацію до захисту	17.11.2020 – 21.12.2020	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: “ ___ ” _____ 2020 р.

Керівник дипломної роботи _____.

Завдання прийняв до виконання _____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи: «Хімічний метод нанесення цирконієвого покриття на поверхню сталі в присутності поверхнево-активних речовин»: 86 с., 26 рис., 17 табл., 45 літературних джерел.

Мета дипломної роботи – дослідження та перевірка на ефективність методу нанесення цирконієвих покриттів в присутності поверхнево-активних речовин на поверхню сталі.

Об'єкт дослідження – металеве захисне покриття із цирконієвих сполук.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості (адгезія з лакофарбовим покриттям, поширення корозії, максимальне розповсюдження корозії від надрізу в один і обидва боки, деламінація лакофарбового покриття) захисного металевого покриття із цирконієвих сполук.

Методи дослідження – визначення якості адгезії металевого захисного покриття із цирконієвих сполук з лакофарбовим покриттям методом решітчастого надрізу, визначення корозійної стійкості захисного покриття після витримки в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL протягом 750 годин.

Результати дипломної роботи доцільно використовувати як новий метод захисту поверхні сталі від корозії на основі цирконієвих сполук, який є досить простий в застосуванні, дозволяє отримувати покриття високої якості і при цьому є екологічно чистою технологією.

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА, ЦИРКОНІЄВІ СПОЛКИ, GARDOCLEAN R 1687, GARDOBOND X 2020 EASY, GARDOBOND ADDITIVE N 7353, ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС, АДГЕЗІЯ, ДЕЛАМІНАЦІЯ, РОЗПОВСЮДЖЕННЯ КОРОЗІЇ

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. Електрохімічна корозія і методи захисту	10
1.1 Електрохімічна корозія металів	10
1.2 Умови виникнення корозійного процесу	12
1.3 Захисні покриття для захисту від корозії	14
1.3.1 Неметалеві захисні покриття	15
1.3.2 Неорганічні покриття.....	16
1.3.3 Металеві захисні покриття.....	17
1.4 Способи нанесення металевих покриттів	19
1.4.1 Спосіб занурення в розплав металу	19
1.4.2 Механотермічний метод.....	19
1.4.3 Металізація напиленням	20
1.4.4 Гальванічні покриття.....	20
1.4.5 Дифузійний метод нанесення металевого покриття	22
1.4.6 Хімічний метод нанесення металевого покриття.....	23
1.5 Технологія Oxsilan для підготовки поверхні сталі перед порошковим фарбуванням	24
Висновки до розділу 1	26
РОЗДІЛ 2. Поверхневий натяг та поверхнево-активні речовини	27
2.1 Поверхневий натяг	27
2.1.1 Загальні відомості	27
2.1.2 Фактори які впливають на поверхневий натяг	32
2.2 Поверхнево-активні речовини	34
2.2.1 Загальні відомості і класифікація поверхнево-активних речовин	34
2.2.2 Катіонні поверхнево-активні речовини	37
2.2.3 Аніонні поверхнево-активні речовини	38
2.2.4 Амфотерні поверхнево-активні речовини.....	39
2.2.5 Неіоногенні поверхнево-активні речовини.....	40

2.3 Міцелоутворення в розчинах ПАР	41
Висновки до розділу 2.....	45
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	46
3.1 Характеристика об'єктів дослідження.....	46
3.1.1 Склад та характеристика препарату Gardobond X 2020 EASY ...	46
3.1.2 Склад та характеристика препарату Gardobond Additive H 7353	47
3.1.3 Склад та характеристика препарату Gardoclean R 1687	47
3.2 Технологічний процес хімічної обробки поверхні сталі	48
3.3 Робочі зони хімічної обробки сталі.....	51
3.3.1 Приготування, параметри та контроль робочої ванни Gardobond X 2020 EASY та Gardobond Additive H 7353	51
3.3.2 Приготування, параметри та контроль робочої ванни GardocleanR1687.....	52
3.4 Визначення адгезії лакофарбового покриття до поверхні сталі	53
3.5 Визначення розповсюдження корозії (Ri) на поверхні сталі після витримки в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL протягом 750 годин.....	55
3.6 Визначення розповсюдження корозії від надрізу на поверхні сталі після витримки в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL протягом 750 годин.....	57
3.7 Обговорення результатів	58
Висновки до розділу 3.....	63
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	64
4.1 Охорона природного середовища в нормативно-правовому аспекті. Охорона атмосферного повітря від викидів промислових підприємств	64
4.2 Показники забруднення стічних вод металургійних комплексів	68
4.3 Хімічне забруднення стічних вод.....	70
4.4 Основні методи очищення стічних вод від поверхнево-активних речовин	72
Висновки до розділу 4.....	78

РОЗДІЛ 5.ОХОРОНА ПРАЦІ	79
5.1 Аналіз умов праці.....	79
5.1.1 Організація робочого місця	79
5.1.2 Мікроклімат виробничого приміщення.....	80
5.1.3 Шкідливі речовини в повітрі робочої зони	80
5.1.4 Освітлення	81
5.1.5 Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук	82
5.2 Небезпека ураження електричним струмом.....	82
5.3 Електробезпека.....	83
5.4 Розрахункова частина	84
5.5 Пожежна безпека.....	86
Висновки до розділу 5.....	98
ВИСНОВКИ	90
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	91

ВСТУП

Актуальність теми. Металеві захисні покриття називають штучно створені на поверхні захисного виробу шару металу з ціллю захисту від корозії. Вони використовуються в усіх галузях промисловості, які за призначенням можуть поділятися на захисні, захисно-декоративні і спеціальні. Роль покриття, як засобу захисту від корозії, зводиться в основному до ізоляції металу від агресивного навколишнього середовища, до припинення роботи гальваноелементів на поверхні металу і підвищенню термодинамічної стійкості металу.

Метали які використовуються в якості захисного покриття, зазвичай мають підвищену корозійну стійкість в умовах експлуатаційного середовища. Причиною цієї стійкості можуть бути легка пасивація металу (нікель, хром), скрутний розряд окислювачів на катоді (цинк, кадмій, олово, свинець) або високий окислювально-відновний потенціал металу (золото, срібло, родій, паладій, реній).

На сьогоднішній день асортимент технологій нанесення металевих захисних покриттів різко зростає. Однак ці методи мають свої недоліки, такі як велика пористість покриття, незадовільне зчеплення з основним покриттям, нерівномірність, енергозатратність процесів нанесення покриттів та кількість відходів. Це свідчить про необхідність розвитку і створення нових методів нанесення металевих захисних покриттів.

Oxsilan - це тонкоплівкова технологія підготовки поверхні металу перед фарбуванням на основі функціональних кремнійорганічних полімерів та цирконієвих сполук в присутності поверхнево-активних речовин. Порівняно з широко розповсюдженою і добре відомою технологією нанесення шару фосфатів цинку і нікелю, новий спосіб захисту поверхні сталі досить простий в застосуванні, дозволяє отримувати високу якість покриття і при цьому екологічно чистою технологією.

Метою дипломної роботи є дослідження та перевірка на ефективність методу нанесення цирконієвих покриттів в присутності поверхнево-активних речовин на поверхню сталі.

Об'єкт дослідження – металеве захисне покриття із цирконієвих сполук.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості (адгезія з лакофарбовим покриттям, розповсюдження корозії, максимальне розповсюдження корозії від надрізу в одну і обидві сторони, деламінація лакофарбового покриття) захисного металевого покриття із цирконієвих сполук.

Методи дослідження – визначення якості адгезії металевого захисного покриття із цирконієвих сполук з лакофарбовим покриттям методом решітчастого надрізу, визначення корозійної стійкості захисного покриття після витримки в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL протягом 750 годин.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Завдяки повному змочуванню поверхні металу який обробляється розчином із цирконієвих сполук в присутності поверхнево-активних речовин, відбувається збільшення густоти контакту шару з цирконієвих сполук з лакофарбовим покриттям, що підвищує силу міжшарової адгезії.

2. В результаті реакції функціональних груп гідроксисиланів з компонентами лакофарбового покриття утворюється міцний зв'язок шару Oxsilan з полімерним шаром ЛФП.

3. Встановлено, що шар із цирконієвих сполук значно посилює адгезійні та антикорозійні властивості ЛФП покриття, в порівнянні з традиційним процесом трьохкатіонного цинкового фосфатування.

Практичне значення отриманих результатів полягає у новому методі захисту поверхні сталі від корозії на основі цирконієвих сполук в присутності поверхнево-активних речовин, який є досить простий в застосуванні, дозволяє отримувати покриття високої якості і при цьому є екологічно чистою технологією.

Особистий внесок студента у роботу полягає у виконанні експериментальних досліджень з визначення адгезії лакофарбового покриття до шару з цирконієвих сполук, та визначення на антикорозійні властивості.

Студент самостійно побудував схеми та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів, а також формулювання висновків і наукової новизни проводилася студентом спільно з науковим керівником.

РОЗДІЛ 1. Електрохімічна корозія і методи захисту

1.1.Електрохімічна корозія металів

Корозія металів це процес руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з агресивним навколишнім середовищем. Продуктами корозії є сполуки (оксиди, гідроксиди або солі) в складі яких є атоми металів з позитивним ступенем окиснення. Таким чином, корозія це процес переходу металу з вільного до окисненого стану[1]:



Зазвичай кородують метали які знаходяться в природі у вигляді їх сполук, які є більш термодинамічно стійкими в умовах навколишнього середовища. Для добування металів з природніх мінералів необхідна витрата великої кількості енергії, разом з цим, корозія являє собою зворотній процес, він є мимовільним і відбувається зі зменшенням енергії Гіббса системи ($\Delta G < 0$). Метали, які зустрічаються в природі в чистому вигляді (золото, платина та ін.), зазвичай, не піддаються корозії, але якщо умови їх використання не надто відрізняються від природних.

Корозія металів може відбуватися як по хімічному, так і електрохімічному механізму.

Хімічна корозія металів є таким видом корозії, в основі якого лежать закони звичайних гетерогенних хімічних реакцій. Руйнування металів під дією агресивних газів при високих температурах, що виключають конденсату вологи на поверхні металу, а також в момент контакту з струмопровідними середовищами до яких належать органічні речовини.[2]

Електрохімічна корозія відбувається при контакті металу з розчинами електролітів, які проводять електричний струм. Вона може перебігати в газовій атмосфері, коли на поверхні металу може з'являтися шар сконденсованої вологи (атмосферна корозія), в ґрунтах (ґрунтова корозія), в розчинах кислот (кислотна корозія), в розчинах лугів (лужна корозія). До найпоширеніших видів електрохімічної корозії належить корозія з кисневою деполяризацією. Так

окисником деполаризатора виступає розчинений у воді молекулярний кисень. Електрохімічна корозія складається з двох частково зв'язаних процесів катодного відновлення розчиненого кисню та анодного процесу іонізації самого металу. Схема електрохімічної корозії з кисневою деполаризацією наведена на рис. 1.1.1.

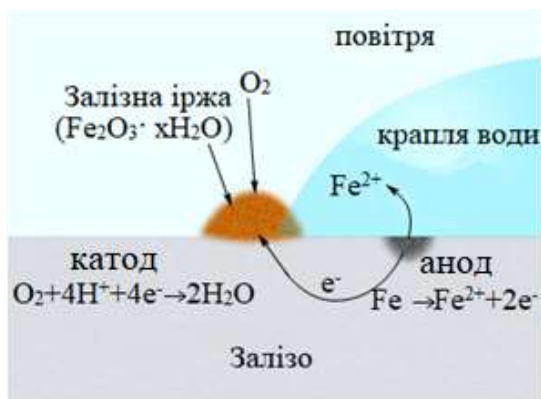


Рис.1.1.1 Приклад механізму електрохімічної корозії

Залежно від характеру руйнувань, що супроводжують процес електрохімічної корозії, розрізняють суцільну корозію, яка охоплює всю поверхню металу, і місцеву, що локалізуються на певних ділянках металу. Осередки руйнування в разі місцевої корозії можуть мати вигляд плям (плямиста корозія) або точок (пітингова корозія). Вони можуть перебігати тільки на зернах одного компоненту металевго сплаву (виборча корозія), проходити через всі зерна у вигляді вузьких тріщин (транскристалітна корозія) або зосереджуватися на межі зерен (інтеркристалітна корозія). Швидкість і характер електрохімічної корозії визначаються насамперед природою металу і навколишнього середовища. Метали в залежності від швидкості корозії в даному середовищі поділяють на стійкі і нестійкі. Для оцінки корозійної стійкості металів і агресивності середовища були запропоновані різні умовні шкали. Швидкість корозії висловлюють кількома способами. Найбільш часто користуються масометричним, глибинним і струмовим показниками корозії. Перший з них дає втрату маси (в кілограмах або грамах) за одиницю часу (секунда, година, доба, рік), віднесену до одиниці площі (квадратний метр, квадратний сантиметр). У другому випадку швидкість корозії оцінюється по глибині проникнення корозійного руйнування в

товщу металу за певний проміжок часу t (зазвичай в міліметрах за один рік). У третьому випадку швидкість корозії виражається величиною густини струму (ампер на квадратний метр або на квадратний сантиметр). Всі три способи при певних умовах можуть бути зіставлені, а швидкості корозії взаємно перераховані.[2]

1.2 Умови виникнення корозійного процесу

Корозія металів є окремим випадком нерівноважних електродних процесів; в той же час їй властиві деякі особливості, що відрізняють її від інших нерівноважних електродних процесів.[3] Так, наприклад, корозія металу може виникати при різних умовах, таких як:

I. Контакт металів різної природи:

а) у приладах та механізмах - це контакт деталей, вироблених з різних металів,

б) у технічних металах - це контакт основного металу з домішками других металів, в) у сплавах - це контакт різних компонентів сталі. Роль анода у таких корозійних гальванічних елементах (ГЕ) відіграє метал з меншим електродним потенціалом.[4]

2. Пори та ушкодження оксидної плівки, що вкриває поверхню металу. Катодом корозійного ГЕ є оксидна плівка, а оголена поверхня металу – анодом, тобто внаслідок корозії руйнується метал що можна спостерігати на Рис. 1.2.1.

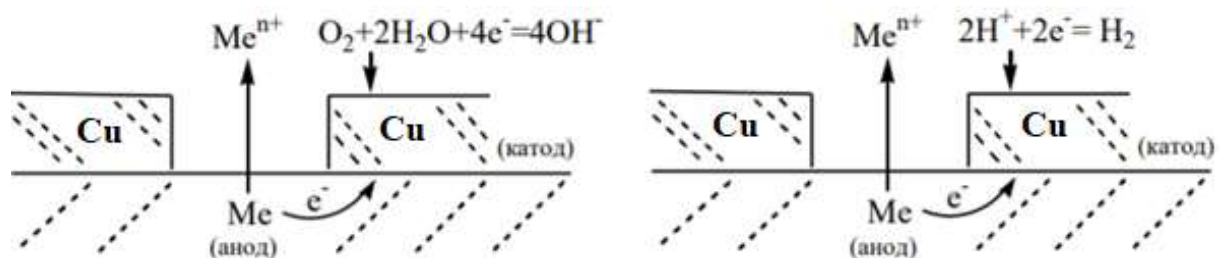


Рис 1.2.1. Схема корозійного руйнування металу з ушкодженою оксидною плівкою

3. Механічні деформації, що виникають внаслідок обробки металу. При контакті двох ділянок металу – деформованого та недеформованого – виникає корозійний ГЕ, анодом якого є деформована ділянка металу. Саме тому поломки металічних виробів відбуваються у місцях пресувань, свердління, витягування тощо.

4. Неметалічні включення у складі металу. Наприклад, сталь містить включення карбіду заліза Fe_3C . Ці включення під час корозії сталі є катодами, а основний метал, тобто залізо, виступає у ролі анода (Рис. 1.2.2).

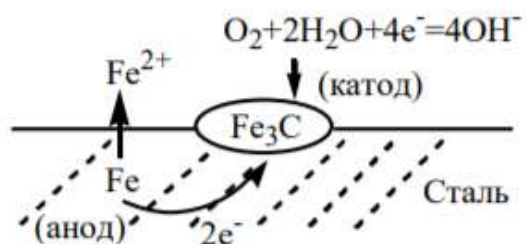


Рис.1.2.2. Схема катодної реакції сталевих включень Fe_3C

5. Нерівномірне постачання кисню повітря до поверхні металу. Якщо на поверхні металу знаходяться сторонні частинки, наприклад, такі, як крапельки вологи, бульбашки будь-якого газу, частинки бруду, то під ними швидко вичерпується кисень повітря. Ці ділянки поверхні металу є анодами корозійних ГЕ, а більш забезпечені киснем ділянки є катодами. Оскільки площа поверхні анода набагато менша за площу поверхні катода, густина корозійного струму на анодних ділянках значно збільшується. Через те, що розчинення металу зосереджується на маленькій площі поверхні металу, осередки корозії мають вигляд булавочних уколів (пітингова корозія, Рис. 1.2.3.).

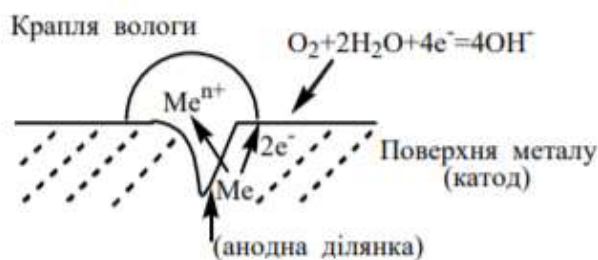


Рис.1.2.3. Схема пітингової корозії

Розглянутий фактор сприяє корозії металевих виробів (труб, нафтопроводів, будівельних конструкцій тощо) у ґрунті, якщо ґрунт нерівномірно прилягає до поверхні металу. Та частина поверхні металу, що відокремлена від ґрунту прошарком повітря, стає катодом, а руйнується та частина поверхні металу, до якої щільно прилягає ґрунт, що затрудняє доступ повітря. Тому ж виникає корозія металу і на межі між сухим та вологим ґрунтом, який на відміну від сухого погано пропускає повітря.[4]

1.3 Захисні антикорозійні корозії

Найпоширеніший метод захисту металів від електрохімічної корозії - нанесення різних захисних металевих і неметалевих покриттів або перетворення поверхневого шару металу в інертну хімічну сполуку, стійку до впливу навколишнього середовища.

Механізм дії більшості захисних покриттів - запобігання контакту поверхні, що захищається з агресивним корозійної середовищем. Захисні покриття повинні бути корозійностійкими в певних агресивних середовищах, мати міцне зчеплення з основним металом і в більшості випадків мати хороший зовнішній вигляд.

Всі захисні покриття можна поділити на металеві та неметалеві, які включають в себе хімічні сполуки металів і органічні покриття.[5]

Таблиця 1.3.1

Класифікація захисних покриттів

Металеві покриття	Хімічні з'єднання металів	Органічні покриття	Неметалеві покриття
Цинк, кадмій	Оксидні	Лаки	Бетон
Нікель, мідь	Оксидно-хроматні	Фарба	Цемент
Хром, алюміній		Гума	Емаль
Свинець, олово	Фосфатні	Пластмаса	Керамічні плитки
Сплави металів	Сульфідні	Бітум	

1.3.1 Неметалеві захисні покриття

Неметалеві покриття є найпоширенішим видом захисту металів від корозії. Основна роль неметалевого покриття як засобу захисту металів від корозії зводиться до ізоляції металевої поверхні від зовнішньої корозійної середовища.

Інтенсивність електрохімічної корозії при нанесенні неметалевого покриття зменшується не тільки внаслідок зменшенню дифузії кисню, вологи, агресивних речовин до металевої поверхні, але і в результаті збільшення омичного опору корозійних гальванопар, що працюють під шаром покриття, і гальмування анодного процесу під плівкою. Гальмування електродних процесів можна збільшити, вводячи в покриття інгібітори корозії металів.

До неметалевих покриттів пред'являються наступні вимоги: безпористість, хороша адгезія з поверхнею металу, газо- і водонепроникність, хімічна стійкість в умовах експлуатації і достатня механічна міцність.

Перед нанесенням захисних неметалевих покриттів на поверхню захисного металу її очищають механічним, хімічним або електрохімічним способом від іржі, окалини, жирових і інших забруднень. Це сприяє підвищенню міцності зчеплення покриття, що наноситься з поверхнею металу, а також підвищенню їх якості.

Для підвищення міцності адгезії лакофарбових покриттів з металевою поверхнею виробів попередньо піддають фосфатній обробці. Фосфатування збільшує захисні властивості покриття, покращує адгезію фарби до металу. Як неметалевих покриттів для захисту металів від корозії найбільшого поширення набули лаки, фарби, емалі, полімерні композиції.

Основними перевагами лакофарбових покриттів є дешевизна, простота нанесення, легкість відновлення деформованого покриття, сумісність з іншими способами захисту, можливість отримання покриття будь-якого кольору. До недоліків лакофарбових покриттів слід віднести малу термостійкість, невисоку механічну міцність, набрякання.[5]

1.3.2 Неорганічні покриття

Більшість металів окислюються киснем повітря з утворенням на поверхні оксидних плівок. При захисті металів від корозії доцільно поліпшувати мимовільно утворену на поверхні металу захисну оксидну плівку штучним шляхом, створюючи плівки, що володіють більш високою корозійною стійкістю, ніж основний метал.

Існують різні методи отримання неметалічних захисних плівок на металах. При певній хімічній або електрохімічній обробки можна створити на поверхні металу досить стійкі оксидні або фосфатні плівки, що забезпечують досить надійний захист металів від атмосферної корозії. Особливо велике значення оксидної плівки для алюмінію і магнію.

Оксидування - найбільш простий і надійний спосіб захисту алюмінію і магнію від корозійного руйнування. Оксидування алюмінію може бути здійснено хімічним або електрохімічним шляхом.[5]

При електрохімічному оксидуванні алюмінієві вироби підвішували в гальванічній ванні в якості анода, катодом можуть служити свинець, нержавіюча сталь, титан. Електроліт - розчини сірчаної, хромової або щавлевої кислот.

Оксид утворюється на поверхні алюмінію в результаті його анодного окислення:



Він складається з двох шарів: внутрішнього щільного бар'єрного шару завтовшки 0,01-0,1 мкм, розташованого безпосередньо на поверхні металу, і зовнішнього пористого шару, товщина якого може досягати 200-400 мкм.

Більш ефективним захистом залізних і сталевих виробів від корозії є фосфатні плівки, що складаються з фосфатів заліза і марганцю. При фосфатуванні металевий предмет на 1-2 години занурюють в гарячий розчин (96-98 ° C) дигідрофосфату марганцю і заліза або дигідрофосфату цинку. Тут в результаті гідролізу цих солей і подальшого травлення заліза утворюється ортофосфорною кислотою на поверхні металу добре прилягаюча до неї щільна плівка з фосфатів заліза і марганцю, здатна протистояти як фізичним, так і хімічним впливів.

Для підвищення антикорозійних властивостей фосфатні плівки просочують мінеральним маслом або обробляють в розчині біхромату калію або натрію при температурі 60-70 ° С.

Властивості фосфатних плівок дозволяють застосовувати їх як антикорозійні, антифрикційні, електроізоляційні покриття, а також як відмінний ґрунт під лакофарбове покриття.

Фосфатуванню крім вуглецевих сталей піддаються вироби з слаболегованих чавунів, цинку, алюмінію і його сплавів.[5]

1.3.3 Металеві захисні покриття

За призначенням всі металеві покриття поділяються на захисні, захисно-декоративні і спеціальні. Основна мета захисного покриття - захист поверхні металевих виробів від атмосферної корозії. Захисно-декоративні покриття захищають вироби від корозії і надають їм естетичний вигляд. Спеціальні покриття застосовують для додання деталям поверхневої твердості, зносостійкості, жароміцності, відбивної здатності, електропровідності, ізоляційних та інших спеціальних властивостей.

Метали які використовуються в якості захисного покриття, зазвичай мають підвищену корозійну стійкість в умовах експлуатаційного середовища. Причиною цієї стійкості можуть бути легка пасивація металу (нікель, хром), скрутний розряд окислювачів на катоді (цинк, кадмій, олово, свинець, цирконій) або високий окислювально-відновний потенціал металу (золото, срібло, родій, паладій, реній). Класифікуючи металопокриття за способом захисту основного металу, їх зазвичай поділяють на катодні і анодні.

Катодні покриття - це покриття металами, рівноважні електродні потенціали яких в даному корозійному середовищі позитивніше рівноважного електродного потенціалу захисного металу. Для вуглецевих і низьколегованих сталей це покриття з золота, срібла, міді, свинцю, олова, нікелю та хрому.[5]

Отже, шар олова на залізі виконує захисну функцію доти, поки цілісність його не порушена. Слід зазначити, що тип покриття залежить не тільки від

природи металів, але і від складу корозійного середовища. Як видно з вищенаведеного прикладу, олово по відношенню до заліза в розчинах неорганічних кислот і солей грає роль катодного покриття, а ось в ряді органічних кислот і в лужному середовищі служить анодом.

У звичайних умовах катодні покриття захищають основний метал тільки механічно, ізолюючи його від корозійного середовища. Тому основна вимога до катодних покриттів - безпористість. У місцях не суцільного покриття (наявність пір, тріщини і т. д.) буде спостерігатися інтенсивне руйнування основного металу, так як ці ділянки будуть анодами, а покриття - катодом.

Для катодних покриттів розміри катода локального корозійного елемента, що утворюється при пошкодженні покриття, великі в порівнянні з анодною ділянкою. Виникаючі на катодній ділянці струми концентруються на невеликому аноді локального елемента (оголена поверхня під пошкодженим покриттям), що викликає інтенсивну місцеву корозію основного металу.[5]

Для зменшення шкоди такого характеру доцільно в якості покриття використовувати метал, що стоїть за активністю можливо ближче до основного металу, тоді ЕРС локальних елементів, що виникають на місцях пошкоджень, буде мінімальною. Для захисту сталевих виробів в цьому випадку краще нікелеві покриття, ніж мідні.

У більшості випадків утворення на анодних ділянках продуктів корозії (іржа на чорних металах) призводить до відшарування покриття та поширенню корозії під покриттям.

Анодні покриття - це покриття, рівноважні електродні потенціали яких в даному корозійному середовищі від'ємніше рівноважного потенціалу захисного металу (цинк і кадмій на вуглецевих і низьколегованих сталях). Ці покриття в звичайних умовах захищають метал не тільки механічно, а й хімічно в результаті протекторної дії. В створеному гальванічному елементі металеве покриття стає анодом і піддається корозії. Оголені ділянки захисного металу є катодами і корозійному руйнуванню не піддаються, поки зберігається контакт покриття з захисним металом. [5]

1.4 Способи нанесення металевих покриттів

1.4.1 Спосіб занурення в розплав металу

Занурення в розплавлений метал - це основний метод захисту від корозії листового прокату. Покриття утворюється при зануренні захисного металу в розплавлений метал який буде слугувати як покриття. Можливості отримання покриття визначаються здатністю металу який покривається сплавитися з металом який наноситься з утворенням суцільного поверхневого шару. Цим методом наносять на сталь захисний шар олова або цинку (гаряче лудіння, гаряче цинкування). При гарячому лудінні і цинкуванні утворюються товсті, суцільні покриття, що захищають сталеві вироби від корозії. Гаряче лудіння в основному застосовують в харчовій промисловості для захисту від корозії консервних банок. Гаряче цинкування використовують для захисту листів покрівельного заліза, автомобільного листа, сітки, дроту та інших виробів від корозії в атмосфері, воді і нейтральних розчинах. Недолік методу: велика витрата металу, нерівномірність покриття по товщині.[5]

1.4.2 Механотермічний метод

Механотермічний метод (плакування) отримання захисного покриття застосовують при виготовленні біметалевих листів, для облицювання автоклавів та інших сталевих виробів. Покриття утворюється в результаті спільної прокатки, нагрівання під тиском двох металів, один з яких грає роль захисного покриття. Зчеплення шарів досить гарне, так як забезпечується дифузією металів при одночасній дії температури і тиску. Товщина плакованого шару зазвичай становить 8-20% загальної товщини листа. Таким способом сталь плакують міддю, латунню, нікелем, мідно-нікелевими сплавами, алюмінієм, нержавіючою сталлю. Застосування в різних конструкціях біметалів сприяє значній економії високолегованої сталі.[5]

1.4.3 Металізація напиленням

Цей метод використовується для нанесення більш стійкого до корозії металу на менш стійкий шляхом напилення розплавленого металу в газовій дузі (плазмі). Суть методу полягає в нанесенні розплавленого металу на поверхню, деталі які захищаються або конструкції за допомогою струменя стиснутого повітря або інертного газу (аргону). Частинки розплавленого металу, рухаючись з великою швидкістю, вдаряються об поверхню основного металу, зчіплюються з нею, утворюючи металеве покриття.

Цей метод використовується для нанесення металевих покриттів на деталі складної конфігурації і на неметалеві матеріали. Значно менше він використовується для захисту від корозії виробів з металів простої конфігурації, оскільки отримане металеве покриття має значну пористість і не дуже міцне зчеплення з захисним металом. Тому плазмою напилені покриття в основному використовуються для захисту від атмосферної корозії. До переваг цього способу захисту металів від корозії відноситься можливість нанесення покриття на зібрані конструкції (мости, великі баки і ін.).[5]

1.4.4 Гальванічні покриття

Гальванічний спосіб нанесення металевих покриттів-найпоширеніший спосіб нанесення захисних покриттів для маловуглецевої сталі. Він має високу економічність (тонкі рівномірні покриття), легку керованість процесом (регулювання товщини і властивостей покриття шляхом зміни режиму електролізу), дає можливість отримання металевих покриттів з різними механічними властивостями, а також різноманітних сплавів металів, забезпечує хороше зчеплення покриття з основним металом. Останнім часом перед гальванотехнікою стоять завдання отримання покриттів особливими фізико-хімічними властивостями (магнітні, жаростійкі, зносостійкі і ін.).

Принцип отримання гальванічних покриттів заснований на електроосажденні з водних розчинів солей при пропущенні через них постійного електричного струму тонких металевих шарів на поверхні, що захищається

металу. Захищається метал при цьому є катодом, а анодами служать пластини з осідає, металу (розчинні аноди) або пластини графіту або металу, нерозчинного в електроліті (нерозчинні аноди).[5]

Процес електрокристалізації металів протікає стадійно. Електроосадження металів на катоді можна розділити на наступні основні стадії:

1. Доставка розряджених йонів металу за допомогою конвекції і дифузії з глибини розчину до поверхні катода.

2. Розряд (нейтралізація електронами) гідратованих йонів металу, що включає часткову або повну дегідратація йонів і адсорбцію розряджених частинок на електроді. На цій стадії відбувається власне електрохімічна реакція перетворення йонів металу в атоми металу.

3. Дифузія атомів металу по поверхні електрода до місць зростання і побудови кристалічної решітки, входження атомів в кристалічну решітку, освіту і зростання кристалічних зародків.

Залежно від того, в якому вигляді йон розрядженого металу знаходиться в розчині, всі електроліти діляться на прості і комплексні. З розчинів простих солей йони металів відновлюються на катоді при порівняно малій катодній поляризації. Утворені осадки мають грубозернисту структуру.

Для підвищення якості гальванічних покриттів, одержуваних з розчинів простих солей, до складу електроліту додають органічні речовини, що володіють поверхнево-активними властивостями. Вони сприяють підвищенню катодної поляризації, що дозволяє отримувати більш щільні, дрібнозернисті покриття. Передбачається, що при відповідних умовах поверхнево-активні речовини повністю або частково закривають поверхню катода, внаслідок чого виділення металу сильно гальмується. Структура і властивості осадків буде залежати від відносних швидкостей адсорбції поверхнево-активних речовин і осадження металу.[5]

Поверхнево-активні речовини застосовують також в якості блискоутворюючих і вирівнюючих добавок, що забезпечують отримання гладеньких покриттів безпосередньо в процесі електролізу без подальшої

механічної поліровки. Вирівнювання поверхні катода осадженим металом є наслідком неоднакового гальмування процесу електроосадження в присутності вирівнюючих добавок на мікрорівнях і в мікропоглибленнях. Найбільше гальмування внаслідок підвищеної концентрації і адсорбованих молекул поверхнево-активної речовини відбуватиметься на мікрорівнях, ніж в мікропоглибленнях, що і призводить до збільшення щільності струму і прискоренню осадження металу в мікропоглибленнях.

У гальванотехніці до якості покриттів і зчепленню їх з поверхнею виробу пред'являються досить високі вимоги. У цих умовах велике значення набуває попередня обробка поверхні, на яку наносять покриття. Перед нанесенням покриттів деталі повинні бути очищені від окалини, іржі, жирових забруднень, оксидів. Підготовка металевої поверхні включає в себе наступні основні операції: механічну обробку, знежирення, травлення і активацію.[5]

1.4.5 Дифузійний метод нанесення металевого покриття

Дифузійні покриття володіють порівняно високою корозійною стійкістю і мають ряд переваг перед гальванічними покриттями. Дифузійні покриття одержуються в результаті насичення поверхневих шарів металу, що захищається, атомами металу, яким захищають, і дифузії останніх в глибину металу, що захищається, при високих температурах, тому описаний спосіб одержання покриттів називається термодифузійним.[7]

У поверхневих шарах металу, що покривається, як правило, спостерігається утворення нових фаз хімічних сполук або твердих розчинів. По мірі віддалення від поверхні углиб йдуть шари з поступовим зменшенням процентного вмісту того металу, яким покривають поверхню.[8]

Металеве покриття утворюється в результаті дифузії з твердої, рідкої або газоподібної фази металу який наноситься на основний метал. Процес проводять при високій температурі в вакуумі, в нейтральній або відновлювальній атмосфері, поміщаючи виріб в розплав, розчин, або в порошок або в порошкоподібний суміш металу який наноситься.

В результаті дифузії в поверхневому шарі сталі утворюються оксиди алюмінію, кремнію, хрому, цирконію що володіють підвищеними захисними властивостями і обумовлюють значну жаростійкість термодифузійних покриттів. У міру віддалення від поверхні вглиб йдуть шари з поступовим зменшенням процентного вмісту того металу, яким покривають поверхню виробу.[5]

1.4.6 Хімічний метод нанесення металевого покриття

Відмінною особливістю хімічних покриттів є висока рівномірність їх осадження по всій поверхні сталі. Завдяки низькій пористості такі покриття володіють високою захисною здатністю, що має важливе значення при їх експлуатації.

В основі методу лежить реакція взаємодії йонів металу з розчинним відновником на поверхні металу. Окиснення відновника і відновлення йонів металу протікають з помітною швидкістю лише на металах, що виявляють автокаталітичні властивості. Це означає, що метал, що утворився в результаті хімічного відновлення з розчину, каталізує надалі реакцію окислення відновлювача. Такою властивістю володіють нікель, кобальт, цирконій, залізо, мідь, срібло, золото, паладій, родій, рутеній, платина, олово, свинець, індій. Якщо осаджений метал не проявляє автокаталітичні властивості, то реакція відновлення йонів металу протікає у всьому об'ємі розчину і призводить до утворення металевого осаду. Ось чому не будь-який метал можна отримати у вигляді покриття хімічним відновленням.[12]

Хімічні покриття в залежності від функціональних властивостей осаджують на чорні метали і сплави, кольорові метали, а також на неметалеві поверхні (пластмаса, кераміка, фарфор, скло). Перед нанесенням хімічного покриття поверхню зразка повинна бути підготовлена відповідним чином. Характер попередньої обробки поверхні залежить від природи матеріалу, на якому буде створюватися хімічне покриття.

Як уже зазначалося, хімічне відновлення металів є автокатолітичною реакцією, так як металева плівка, що утворилася в початковий період, каталізує

подальшу реакцію відновлення цього ж металу. Але для початкової стадії відновлення металу необхідно, щоб поверхня, що покривається проявляла каталітичні властивості по відношенню до цієї реакції. Такими властивостями володіють головним чином метали d-елементів VIII групи і деякі інші метали.[12]

Розчини для отримання хімічних покриттів в найпростішому випадку містять сіль металу і відновник. Однак такі розчини нестійкі, і йони металу відновлюються з утворенням металевого осаду у всьому об'ємі розчину. У початковий момент часу реакція взаємодії йонів металу з відновником є некаталітичною, але разом з формуванням частинок металу реакція приймає каталітичний характер, і швидкість її зростає зі збільшенням поверхні осаду.

Для стабілізації розчину в нього вводять: 1) комплексоутворюючі речовини (ліганди), які забезпечують утворення міцних комплексів з йонами металу. Зі збільшенням міцності комплексу швидкість реакції взаємодії йонів металу з відновником зменшується; 2) речовини, що створюють певне значення рН (луги або кислоти, буферні добавки); 3) стабілізатори - спеціальні речовини, які в малих концентраціях (1-100 мг/л) значно підвищують стабільність розчину.

Наприклад, за допомогою хімічного осадження можна надійно нікелювати деталі складного профілю, внутрішні порожнини (труби -і т.п.). Однак, хімічне нікелювання (і деякі інші подібні процеси) не позбавлене і недоліків. Основний з них - не надто міцне зчеплення нікелевої плівки з основним металом. Однак цей недолік можна легко уникнути, для цього застосовують так, званий метод низькотемпературної дифузії. Він дозволяє значно підвищити зчеплення нікелевої плівки з основним металом. Метод цей можна використовувати для всіх хімічних покриттів одних металів іншими.[12]

1.5 Технологія Oxsilan для підготовки поверхні сталі перед порошковим фарбуванням

Oxsilan - це тонкоплівкова технологія підготовки поверхні металу перед фарбуванням на основі функціональних кремнійорганічних полімерів та цирконієвих сполук. Порівняно з широко розповсюдженою і добре відомою

технологією нанесення шару фосфатів цинку і нікелю, новий спосіб обробки поверхні сталі досить простий в застосуванні, дозволяє отримувати високу якість покриття і при цьому є екологічно чистою технологією.

Процес утворення конверсійного покриття Oxsilan досить складний і поєднує в собі реакції з поверхнею металу як неорганічних компонентів (сполук цирконію), так і органічних (кремнійорганічні кислоти - гідроксисилани).[13]

В результаті утворюється тонкий (від 30 до 150 нм) шар який складається з комбінацій неорганічних компонентів і сконденсованого кремнійорганічного полімеру, що утворюється при конденсації гідроксисиланів.

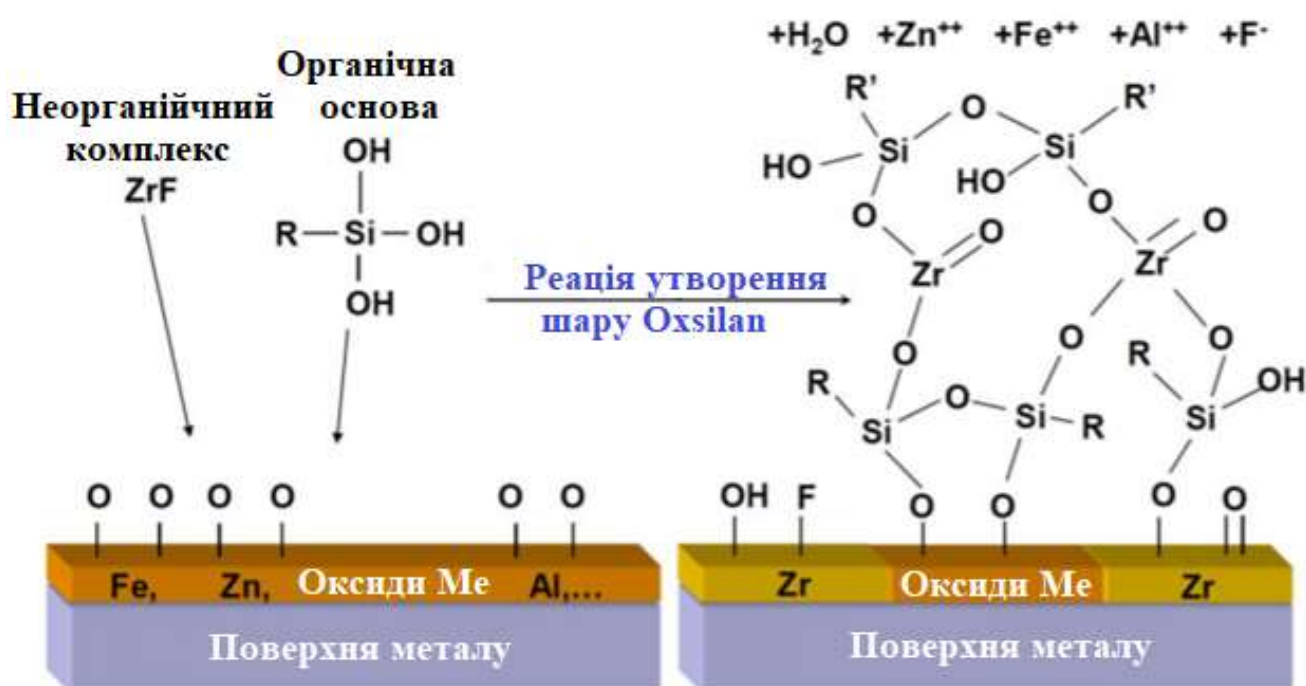


Рис 1.5.1 Схема реакцій утворення металевого захисного покриття із цирконієвих сполук

Дана технологія дозволила об'єднати всі актуальні тенденції сучасних виробництв: екологічна чистота, висока продуктивність, низька витрата продуктів, високі антикорозійні характеристики одержуваних захисних покриттів. всі перераховані переваги нової технології «Oxsilan» забезпечують високу продуктивність підприємств при збереженні високої якості продукції.[13]

Висновки до розділу 1

На сьогоднішній день існує дуже багато різних методів захисту металу від корозії, такі як: дифузійний, гальванічний, механотермічний, зануренням в розплав металу та інші. Однак ці методи мають свої недоліки, такі як велика пористість покриття, погана адгезія з лакофарбовим покриттям, нерівномірність, енергозатратність та кількість відходів. Це свідчить про необхідність розвитку і створення нових методів нанесення металевих захисних покриттів.

Oxsilan - це тонкоплівкова технологія підготовки поверхні металу перед фарбуванням на основі функціональних кремнійорганічних полімерах та цирконієвих сполук в присутності поверхнево-активних речовин. Порівняно з широко розповсюдженою і добре відомою технологією нанесення шару фосфатів цинку і нікелю, новий спосіб обробки поверхні сталі досить простий в застосуванні, дозволяє отримувати високу якість покриття і при цьому є екологічно чистою технологією.

РОЗДІЛ 2. Поверхневий натяг та поверхнево-активні речовини

2.1 Поверхневий натяг

2.1.1 Загальні відомості

Для розгляду уявлень щодо поверхневого натягу, візьмемо, наприклад, поверхню води, що межує з повітрям. Молекули води, що знаходяться всередині об'єму рідкої фази зазнають однакової міжмолекулярної взаємодії з сусідніми молекулами по всіх напрямках (рис.2.1.1.1) на відміну від них у разі молекул води, які знаходяться на поверхні, міжмолекулярна взаємодія з боку газової фази буде практично відсутньою (густина повітря на три порядки нижча за густину води). У рідині молекули недовго затримуються на поверхні і обмінюються місцями з іншими молекулами, але в будь-який момент певна кількість молекул все ж знаходиться на поверхні. Це призводить до того, що загалом у поверхневому шарі поле міжмолекулярних сил у порівнянні з об'ємною рідкою фазою буде ненасиченим.[27]

З другого боку, для збільшення міжфазної поверхні потребує затратити роботу W по розриву міжмолекулярних зв'язків. Чим більша площа поверхні s , і чим інтенсивніші міжмолекулярні взаємодії, тим значніше буде робота W . Надлишкова вільна енергія поверхні, яка виникла в ізобарно-ізотермічних умовах, дорівнює:

$$\Delta G^s = W = \sigma s$$

Верхній індекс "s" означає, що даний параметр характеризує поверхню. Коефіцієнт пропорційності між ΔG і s і називається коефіцієнтом поверхневого натягу, або просто поверхневим натягом. Він чисельно дорівнює роботі оборотного створення одиниці поверхні. Так, для межі поділу вода - повітря значення σ при 25 °C становить 0.072 Дж·м⁻². [27]

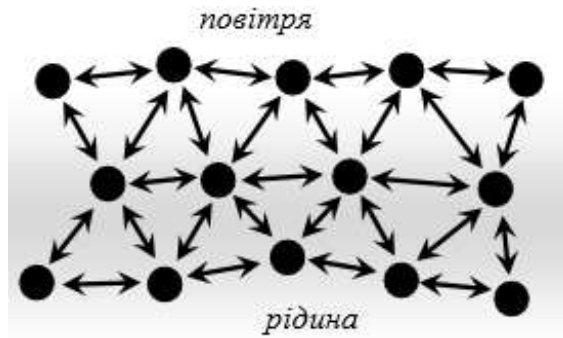


Рис. 2.1.1.1 Міжмолекулярні взаємодії всередині рідкої фази і на поверхні

Неоднаковим буде також енергетичний стан молекул води в товщі водної фази і на межі води з твердим тілом чи іншою рідиною, яка практично не змішується з водою. Таким чином, на межі поділу будь-яких фаз завжди виникає міжфазний натяг. Термін “поверхневий натяг” належать до межі поділу конденсована фаза – газ, але дуже часто його вживають для характеристики поверхневого шару на межі будь-яких фаз. Для твердих тіл поняття про поверхневий натяг носить дещо умовний характер, оскільки створення твердої поверхні звичайно буває процесом необоротним, а сама поверхня твердого тіла здебільшого неоднорідна в енергетичному та геометричному відношеннях. Загалом значення σ на межі поділу тверде тіло - газ або тверде тіло - рідина може досягати вже декількох джоулів на квадратний метр, що пояснюється зростанням міжмолекулярних взаємодій у твердих тілах.

Поверхневий натяг σ можна розглядати як питому роботу оборотного процесу утворення одиниці поверхні або як питому надлишкову енергію, тому термін “поверхневий натяг” вказує на те, що σ може бути визначений як сила, що стягує гіпотетичну плівку і перешкоджає її розтягненню.[27]

Єдність енергетичного (термодинамічного) і силового підходів демонструє дослід Дюпре, який розглядає мильну плівку на рамці (рис 2.1.1.2).[27]

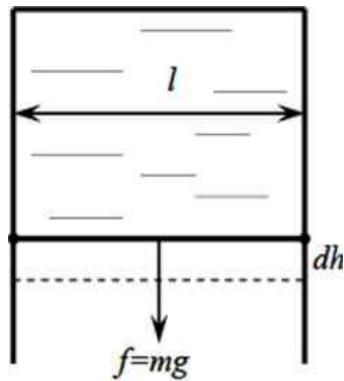


Рис. 2.1.1.2. Схема досліду Дюпре: l - довжина дроту; dh - відстань на яку опускається дріт; mg - сила яку чинить тягар на дріт.

Прилад Дюпре містить дротяний каркас (рамка) з дротяною планкою, який можна вільно пересувати, його занурюють в мильний розчин (у воду можна додати гліцерин для кращого розчинення мила) - при цьому виникає плівка. До планки підвішують малий тягар (сила $f = mg$). При цьому дріт опускається на відстань dh ізотермічно ($T = \text{const}$) і оборотно (якщо прибрати навантаження, то дріт повертається у вихідне положення). Затрата роботи складає: $\delta W = f dh$. Збільшення вільної енергії за рахунок збільшення поверхні дорівнює $\sigma ds = 2\sigma l dh$ (множник “2” вводитьися тому, що плівка двобічна). Стягуюча сила, яка забезпечує повернення в початкове положення, віднесена до одиниці довжини контуру поверхні - це і є поверхневий натяг. Вільна енергія одиниці поверхні дорівнює силі, віднесеній до одиниці довжини:

$$\sigma = f/2l$$

Отже, поверхневий натяг можна представити як силу, що спрямована тангенціально до поверхні, і яка припадає на одиницю довжини периметра, що обмежує цю поверхню, та виражається у $\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$.

Наведені визначення є справедливими для межі поділу рідина - газ. У разі твердої поверхні частина роботи витрачається на зміну внутрішніх напружень всередині твердої фази, тому точне визначення поверхневого натягу твердих тіл становить складну проблему. Для межі поділу рідина - газ значення σ , виражені у $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ і $\text{H} \cdot \text{м}^{-1}$, які є еквівалентним. Для меж поділу тверде тіло - газ і тверде тіло -

рідина надлишкова поверхнева енергія на одиницю площі набагато менша за силу, яку необхідно прикласти для збільшення периметра твердої поверхні на одиницю довжини.

Сили міжмолекулярної взаємодії в поверхневому шарі і об'ємних фазах різноманітні - це можуть бути як універсальні ("фізичними"), так і специфічні ("хімічні") взаємодії. До універсальних належать сили Ван-дер-Ваальса, які мають електростатичну природу і відносять взаємодію між диполями.[27]

1. Орієнтаційні взаємодії (сили Кеєзома) - взаємодії між полярними молекулами, що мають постійні диполі.[27] Енергія орієнтаційної взаємодії між молекулами зростає при збільшенні їх електричних моментів диполя і послаблюється при нагріванні та зростанні відстані між диполями, її можна розрахувати за формулою Кеєзома:

$$E_{op} = -\frac{2\mu^4}{3kTd^6}$$

де d - відстань між центрами диполів; T - абсолютна температура; k - стала Больцмана; μ - електричний момент диполя.

Знак "-" показує, що між молекулами діють сили взаємного притягання[28]:

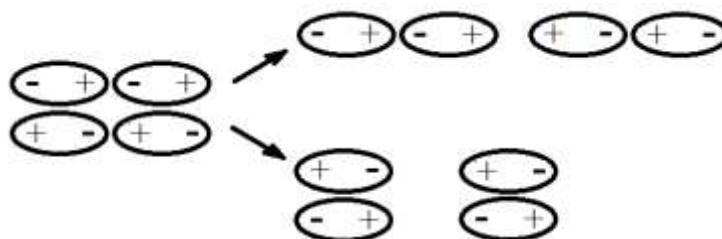


Рис.2.1.1.3. Схема виникнення орієнтаційної взаємодії між молекулами

2. Дисперсійні взаємодії (сили Лондона) - це взаємодії між неполярними молекулами, які виникають внаслідок того, що флуктуації електронної густини в одному атомі викликають подібні флуктуації у сусідньому атомі.[27] Тобто, міжмолекулярна взаємодія тут зумовлена дією миттєвих диполів, що виникають за рахунок зміщення (деформації) електричних оболонок відносно ядер.

Енергія дисперсійної взаємодії тим більша, чим більший розмір мають молекули і чим більша їх поляризованість, її можна розрахувати за формулою

Лондона:

$$E_{\text{дисп.}} = -\frac{3I\alpha^2}{4d^6}$$

де α - величина поляризації молекули; I - її енергія іонізації; d -відстань між молекулами.[28]

3. Індукційні взаємодії (сили Дебая) - це взаємодії, в яких молекули з постійними диполями, наводять (індукують) диполі в неполярних молекулах. Ефект тим значніший, чим більша поляризованість молекули. Вважається, що звичайно внесок цього типу взаємодій невеликий (біля 5% від загальної енергії).[27]

Енергія індукційної взаємодії передається формулою Дебая:

$$E_{\text{інд}} = -\frac{2\alpha\mu_{\text{інд}}^2}{d^6}$$

де α - коефіцієнт, який відображає здатність електронної системи молекули до деформації під дією зовнішнього електричного поля, або електричного поля полярної молекули; $\mu_{\text{інд}}$ - момент наведеного диполя; d -відстань між молекулами з наведеними диполями.[28]



Рис.2.1.1.4.Схема виникнення індукційної взаємодії між молекулами

Серед специфічних взаємодій, окрім донорно-акцепторних, в першу чергу треба відзначити утворення водневих зв'язків.[27] Водневий зв'язок виникає між молекулами, в яких атоми гідрогену сполучені з сильно електронегативними атомами. Це можна передати загальною схемою:



Енергія водневого зв'язку становить 8-40 кДж/моль. Вона перевищує енергію дії сил Ван-дер-Ваальса, але поступається ковалентним зв'язкам.[28]

Для електролітів необхідно брати до уваги також і міжіонні електростатичні взаємодії.[27]

2.1.2 Фактори які впливають на поверхневий натяг

Експериментальні дослідження впливу різних речовин на поверхневий натяг розчинів показали, що залежно від природи розчиненої речовини і розчинника можливе як падіння, так і зростання поверхневого натягу з концентрацією розчинів. Однак цей вплив розчиненої речовини на поверхневий натяг розчинника σ_0 значно відрізняються: одні речовини вже в дуже малих концентраціях викликають різке зниження поверхневого натягу, тоді як інші - його підвищують і притому не суттєво (рис. 2.1.2.1).[29]

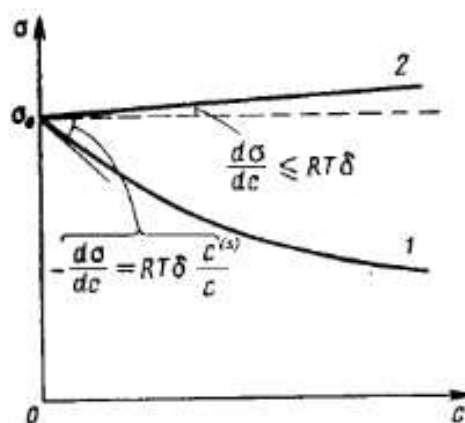


Рис. 2.1.2.1. Ізотерми поверхневого натягу для поверхнево-активних (1) і інактивних (2) речовин

Чим інтенсивніша сила взаємодії молекул рідини один з одним, тим більша некомпенсованість міжмолекулярних сил в поверхневому шарі і тим більше поверхневий (міжфазний) натяг σ досліджуваної рідини. В таблиці 2.1.2.1 представлені σ деяких рідин при 20°C.

Таблиця 2.1.2.1

Поверхневий натяг деяких рідин при 20°C

Рідина	Вода	Бензол	Гексан	Етанол	Ртуть
$\sigma, \text{мДж/м}^2$	72,75	28,86	18,43	22,30	470

Дійсно, між молекулами води діють всі складові сил Ван-дер-Ваальса: орієнтаційні, індукційні і дисперсійні, а також – водневі зв'язки. Тому відбувається сильніша міжмолекулярна взаємодія і більше значення σ . Молекули

н-гексану зв'язані між собою тільки слабкими дисперсійними силами: молекули насичених вуглеводнів здатні лише до незначної поляризації. Наслідком чого є найменше значення σ в табл. 2.1. 2.1.[30]

На відміну від інших рідин, наведених в таблиці 2.1.2.1, ртуть - рідкий метал. Атоми металу з'єднані між собою хімічними зв'язками (металевий зв'язок - різновид ковалентного зв'язку), хімічні зв'язки значно інтенсивніші міжмолекулярних (фізичних) сил. З цієї причини при кімнатній температурі у ртуті найбільший поверхневий натяг (при 20°C ртуть - єдиний рідкий метал).

Ще важливим фактором який також суттєво впливає на поверхневий натяг є природа контактуючої фази. На границі розподілу фаз двох рідин поверхневий натяг (міжфазний натяг, зазвичай його позначають як γ) менший, чим на поверхні рідина-газ. Так, поверхневий натяг води на границі з повітрям при 20°C дорівнює 72,75 мДж/м², а на границі з бензолом $\gamma=34,40$ мДж/м². Молекули рідин взаємодіють між собою значно менше, чим при контакті з газом. Звідси і більш низькі значення міжфазного натягу.[30]

Чим менше відрізняються за своєю полярністю контактуючі рідини, тим нижчим є міжфазний натяг. При повній розчинності рідин одна в одній зникає поверхневий розподіл фаз.

Зв'язок міжфазного натягу γ з поверхневим натягом рідин на їх границі з газом (власним паром) σ_1 і σ_2 передаються правилом Антонова [30]:

$$\gamma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Для підвищення точності розрахунку γ враховують взаємну розчинність рідин між собою і замість σ чистих рідин для обчислень за правилом Антонова використовують поверхневий натяг їх насичених розчинів один в одному.[30]

Важливим фактором, який значно впливає на поверхневий натяг рідини, є температура. Зі зростанням температури поверхневий натяг зменшується, оскільки при нагріванні зростає тепловий рух частинок і послаблюється дія міжмолекулярних сил.

Показано, що поверхневий натяг рідини, виміряного на границі з насиченою парою, зменшується залежно від температури за наступним рівнянням [30]:

$$\sigma = \sigma_0(T_{\text{крит}} - T)$$

де $T_{\text{крит}}$ - критична температура рідини, при якій зникає різниця між рідиною та паром, а отже, зникає границя розподілу і $\sigma = 0$. [31]

Поверхневий натяг рідин за температур, далеких від критичної, лінійно зменшується з підвищенням температури.

Якщо відомо σ_0 при якійсь одній температурі T_0 (зазвичай при кімнатній температурі, 293 K), можна розрахувати σ_T , при іншій T по рівнянню:

$$\sigma_T = \sigma_1 + A(T - T_0)$$

Важливим фактором, який може значно вплинути на різку зміну поверхневого натягу є присутність сторонніх речовин. По своїй дії вони розділяються на речовини, знижуючи поверхневий натяг – поверхнево-активні речовини (ПАР), і речовини, збільшуючи чи не змінюючи поверхневий натяг – поверхнево - інактивні речовини (ПІВ). [30]

2.2 Поверхнево-активні речовини

2.2.1 Загальні відомості і класифікація поверхнево-активних речовин

В принципі, будь-яка речовина яка зменшує поверхневий натяг, є поверхнево-активною (ПАР).

Виділяють два великих класи ПАР, які відрізняються між собою характером адсорбції (рис. 2.2.1.1) і механізмом стабілізації дисперсних систем. [32]

До першого класу відносять низькомолекулярні сполуки дифільного характеру, тобто з'єднання які мають гідрофільну “голову”(одну або декілька полярних груп, наприклад, -ОН, -COOH, -SO₃H, -COOMe, -N⁺(CH₃)₃I⁻, -NH₂) і гідрофобний “хвіст” (як правило, аліфатичний ланцюг, інколи маючи ароматичну групу). По своєму застосуванні ПАР даного класу діляться на змочувачі, солубілізатори, емульгатори, миючі агенти, піноутворювачі і т. д.

По хімічним властивостям вони поділяються на [32]:

- Аніонактивні (наприклад, солі карбонових кислот, алкілсульфати, алкілсульфонати)

- Катіонактивні (наприклад, четвертинні солі амонію)
- Неіоногенні (спирти, етери і т. д.)
- Амфотерні

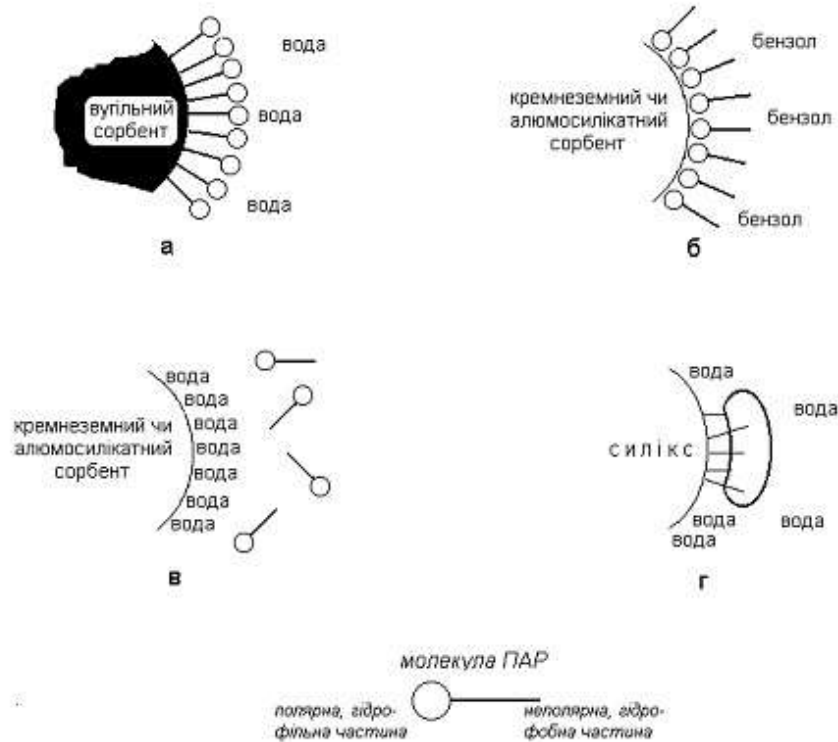


Рис.2.2.1.1. Адсорбція поверхнево-активних речовин, наприклад, солей жовчних кислот (а, б, в) и білку (г) на різних поверхнях.

До другого класу належать високомолекулярні сполуки, в яких чередуються гідрофільні і гідрофобні групи, які рівномірно розподілені по всій довжині полімерного зв'язку. Від них відрізняють високомолекулярні ПАР, побудовані з двох або трьох відрізків, кожен з яких складається з гідрофільних чи гідрофобних блоків мономерів. Прикладом може слугувати полуксамер, який складається із гідрофільного ланцюгу оксиетилену і гідрофобного ланцюгу оксипропілену. По механізму адсорбції і емульгуючим властивостям такі з'єднання відносять до поверхнево-активним першого класу.

Прикладом високомолекулярних ПАР можуть бути полівінілові спирти, желатин, козеїн, поліакриламід і т. д.[32]

Графічна залежність σ від концентрації ПАР ($T = \text{const}$) виражається

ізотермою поверхневого натягу (рис. 2.2.1.2).

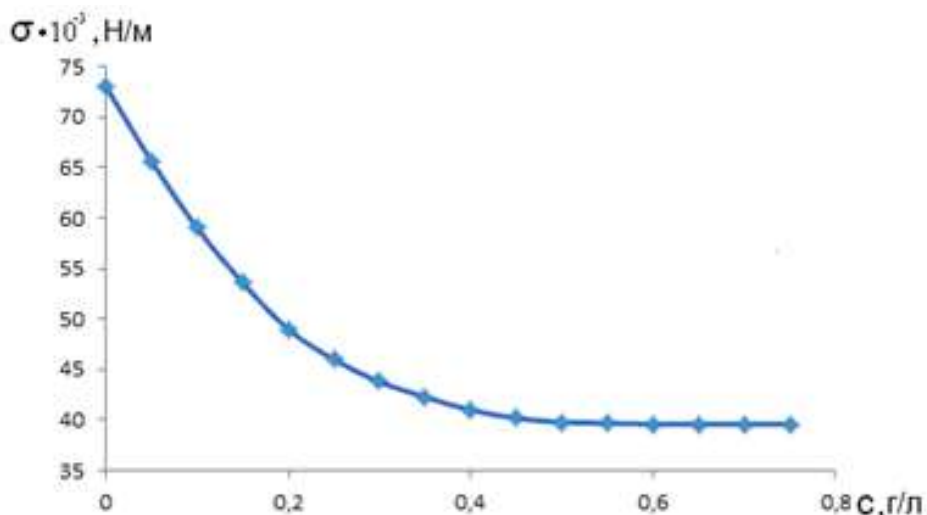


Рис.2.2.1.2. Типова залежність поверхневого натягу розчину від концентрації ПАР

За малих концентрацій ПАР σ на межі розчину з повітрям σ різко зменшується. При подальшому збільшенні концентрації σ зменшується в меншій степені і далі майже залишається сталим і це пояснюється зменшенням вільних від ПАР адсорбційних центрів.

Експериментально отримана ізотерма поверхневого натягу дозволяє розраховувати значення адсорбції Γ для заданих значень концентрацій ПАР C . По рівнянню Ленгмюра [33]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_c}{1+K_c}$$

Зі збільшенням концентрації поверхнево-активних речовин в розчині, змінюється їх молекулярне розташування у поверхневому шарі і сорбовані молекули ПАР набувають чіткої орієнтації. За певної їх концентрації вони розміщуються чітко вертикально, утворюючи насичений мономолекулярний адсорбційний шар. Висновком про те, що в мономолекулярному поверхневому шарі вуглеводневі радикали ПАР орієнтовані вертикально, було підтверджено рентгенографічними дослідженнями.[34]

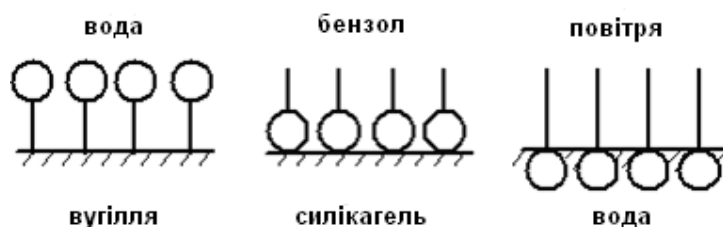


Рис.2.2.1.3. Схема орієнтації молекул ПАР у поверхневому шарі

2.2.2 Катіонні поверхнево-активні речовини

Поверхнева активність катіонних речовин при розчиненні в воді обумовлена катіонами, які зв'язані з довгими ланцюгами гідрофобних радикалів.[35] Ці речовини можуть бути отримані на основі первинних, вторинних і третинних амінів, а також в вигляді четвертинних амонієвих солей і основ.[36]

На рис. 2.2.2.1 наведені деякі приклади типових катіонних ПАР. Четвертинні амонієві з'єднання зі складними ефірними групами являють собою новий клас екологічно безпечних ПАР, витісняючи відповідні ді-алкільні похідні в процесах пом'якшення тканин [37]:

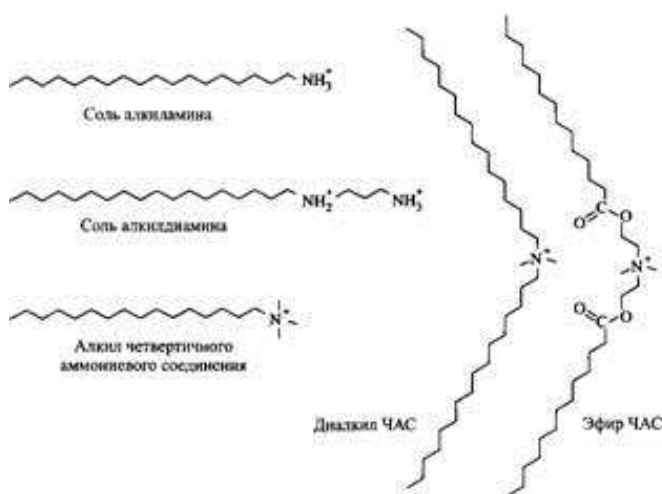


Рис 2.2.2.1. Будова деяких типових катіонних ПАР

Такі поверхнево-активні речовини можуть застосовуватись як в кислотних, так і лужних середовищах.

Катіонні ПАР добувають на основі вищих жирних кислот з числом атомів карбону в радикалі від 12 до 18.

Основним видом катіонних поверхнево-активних речовин є четвертинні солі

амонію, яким властиві також бактерицидні, фунгіцидні і гербіцидні, консервуючі і поверхнево-активні властивості. Вони входять до складу очисних і дезінфікуючих сумішей, які використовуються в харчовій і медичній промисловості.[38]

2.2.3 Аніонні поверхнево-активні речовини

Аніонні ПАР здатні дисоціюювати в воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До ПАР цього типу, належать більша частина світового виробництва всіх поверхнево-активних речовин.[39]

Аніонні ПАР використовуються в значно більших обсягах, ніж ПАР інших типів. По приблизній оцінці світового виробництва ПАР складає 10 млн. тонн в рік, з них 60% приходить на долю аніонних ПАР.[40]

Головна причина поширення ПАР- простота добування та низька вартість виробництва. Аніонні ПАР входять до складу більшості миючих засобів, причому найкращі миючі властивості мають ПАР з алкільними або алкіларильними групами, які містять в гідрофобному ланцюгу 12-18 атомів карбону.

На рис. 2.2.3.1 зображені структури молекул найбільш розповсюджених ПАР аніонного типу [40]:

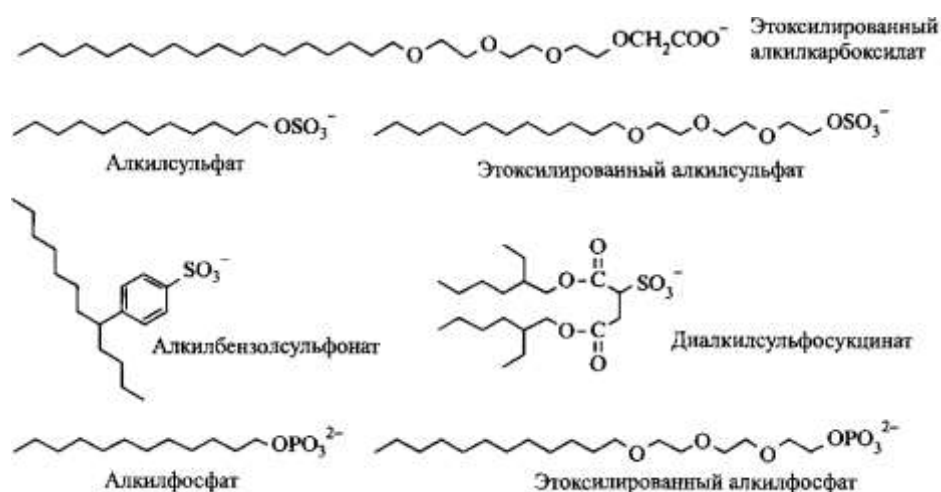


Рис. 2.2.3.1. Структури деяких типових аніонних ПАР

Як ПАР широке використання знаходять солі синтетичних жирних кислот фракцій C_{10} - C_{17} , замінивши кислоти рослинного та тваринного

походження. Залежно від призначення солі жирних кислот використовуються з різними катіонами. Наприклад, солі жирних кислот з дво- і тризарядними катіонами використовують в вуглеводневих середовищах.

В кислих середовищах солі карбонових кислот переходять в слабо-дисоційовані і малорозчинні кислоти, а в присутності деяких іонів (кальцію, магнію) утворюються нерозчинні солі, що різко знижає їх ефективність як ПАР, особливо їх миючу здатність. Найбільшою перевагою в цьому відношенні мають алкілсульфати і алкілсульфонати, які являються солями сильних кислот і тому можуть бути використані в кислих і сольових розчинах.[39]

2.2.4 Амфотерні поверхнево-активні речовини

Амфотерні (амфолітні) ПАР містять в складі молекул два типи груп: кислотну (частіше всього карбоксильну) і основну (зазвичай аміно- групу різних степенів заміщення). В залежності від рН середовища можуть проявляти властивості катіонних ($\text{pH} < 4$), неіоногенних ($4 - 9$), аніонних ($\text{pH} > 9$) ПАР.

Найбільше розповсюдження отримали а) алкіламінокарбонові кислоти, б) бетаїни, оксиетиловані бетаїни, сульфобетаїни, фосфатбетаїни, амідобетаїни. Промислове значення мають похідні амінокислот, амфоліти карбоксибетаїнового і імідазолінового ряду.

Завдяки наявності в молекулах амфолітних ПАР кислотних і основних груп, їх властивості відповідають властивостям сумішей катіоноактивних і неіоногенних, аніоноактивних і неіоногенних ПАР. Поєднання в даній молекулі амфолітного ПАР поверхнево-активних властивостей молекул різних класів ПАР, дозволяє підвищити ефективність дій миючих засобів. Наприклад, миюча здатність бетаїнів і сульфобетаїнів дорівнює миючій здатності суміші оксиетилованих алканолів з неорганічними фосфатами.

Амфолітні ПАР пом'якшують тканини, волосся, виявляють антистатичну дію, ефективні при застосуванні жорсткої і холодної води. Амфолітні ПАР добре поєднуються з ПАР всіх видів, володіють гарними піноутворюючими властивостями, бактерицидною активністю і дерматологічними властивостями.

До природних амфолітів відносять деякі фосфоліпіди, наприклад, лецитини – складні ефіри гліцеридів вищих жирових кислот, ортофосфатої кислоти і холіну.

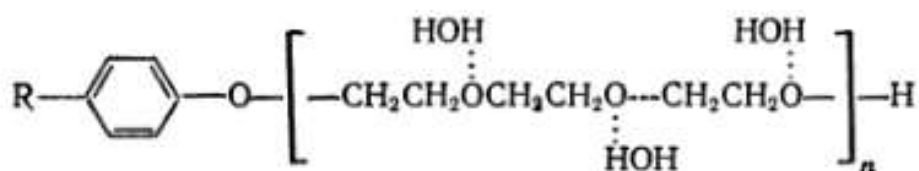
Можливість утворення внутрішніх солей – бетаїнів обумовлена наявністю в молекулі амінокислоти двох функціональних груп: кислотної-карбоксильної і основної-аміногрупи. Причому існує певна межа значення рН, при якому вміст бетаїну в розчині максимальне. Це значення рН називають ізоелектричною точкою. В ній електропровідність розчину найменша. Прикладом амінодикарбонової кислоти, широко застосовується в рецептурах миючих засобів, є комплексон – амінодикарбонова кислота – етилендіамінотетраоцтова кислота.

На відміну від карбоксибетаїнів сульфобетаїни, незалежно від рН середовища, виявляють властивості катіоактивних і аніоактивних ПАР. В зв'язку з цим їх іноді виділяють в самостійну групу цвітеріонних ПАР.

Амфолітні ПАР мають гарні дерматологічні властивості, сумісність з ПАР всіх видів, бактерицидну активність, стійкість в жорсткій воді, хороші піноутворювальні властивості, тому вони отримали застосування в косметично-гігієнічних миючих засобах.[42]

2.2.5 Неіоногенні поверхнево-активні речовини

Неіоногенні поверхнево-активні речовини розчиняються в кислих та в лужних середовищах, крім того в водних розчинах не дисоціюють на іони. Їх розчинність в воді пояснюється утворенням водневих зв'язків між атомами гідрогену води і атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга:



Неіоногенні ПАР знаходять застосування в різних галузях промисловості: вони використовуються як гарні миючі засоби в текстильному виробництві і в побуту, застосовуються як добавки, які запобігають утворенню статичної електризації синтетичних волокон. Неіоногенні речовини з 3-4 оксиетильними групами отримали широке розповсюдження як ефективні емульгатори при

виготовленні емульсій мінеральних масел. Неіоногенні речовини з 20-22 етиленоксидними групами широко застосовуються як вирівнювачі при фарбуванні тканин (для отримання рівномірного фарбування виробів) і т. д.[43]

Поширення виробництва неіоногенних миючих засобів пояснюється, крім того, і іншими причинами: сировиною для них можуть служити самі різноманітні органічні сполуки, які містять довгі ланцюги алкільних і алкіларильних радикалів і функціональні групи з рухомим атомом гідрогену. Приєднання характерного для неіоногенних сполук гідрофільного поліетиленгліколевої частини $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ досягається не складним технологічним шляхом; варіювання властивостей неіоногенних речовин легко відтворюється зміною довжини гідрофобного чи гідрофільної частини молекули без суттєвої зміни технології.

Неіоногенні ПАР речовини отримують головним чином поліконденсацією етиленоксиду з речовинами, які містять рухомий атом гідрогену: алкіл фенолами, вищими спиртами, вищими жирними кислотами, жирними амінами, меркаптанами. В усіх таких з'єднаннях алкільний радикал містить 10-20 атомів вуглецю (за винятком алкілфенолу, де $R = \text{C}_8\text{-C}_{12}$). Число етиленоксидних груп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ може варіюватися в достатньо широких межах (від 4 до 20 і більше), причому саме воно визначає поверхнево-активні властивості отриманої сполуки.[43]

2.3 Міцелоутворення в розчинах ПАР

Колоїдними ПАР називають поверхнево-активні речовини, здатні в розчинах утворювати міцели, тобто асоціати, які складаються з більшої кількості молекул ПАР (від 20 до 100).[44]

Здатність до міцелоутворення властиві ПАР з довжиною вуглеводневого ланцюгу який містить 10-20 атомів карбону. Для колоїдних ПАР характерне оптимальне співвідношення між гідрофобною і гідрофільними частинами

При утворенні міцел в полярному розчиннику, наприклад, воді вуглеводневі ланцюги молекул ПАР об'єднуються в компактне вуглеводневе ядро, а гідратовані полярні групи, повернуті в сторону водневої фази, утворюють гідрофільну

оболонку (рис. 2.3.1 а).

Міцели утворюються і в неводних розчинах ПАР. Орієнтація молекул ПАР в неполярних розчинниках протилежна, тобто вуглеводневий радикал повернутий до неполярної рідини (рис. 2.3.1 б).

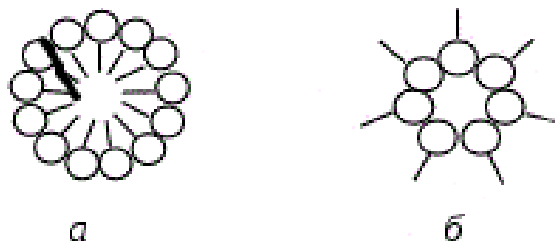


Рис. 2.3.1. Орієнтація молекул ПАР

в міцелі а – полярний розчинник; б – неполярний розчинник

За рахунок високого степеню асоціації молекул ПАР в міцелі між нею і дисперсним середовищем існує границя поділу. В зв'язку з цим міцелярні розчини ПАР виявляють властивості, притаманні колоїдно-дисперсним системам: світлорозсіювання, підвищенню в'язкість і т. д. Тому розчини колоїдних ПАР відносять до дисперсних систем.

Концентрація ПАР, при якій в розчині виникають міцели, називається критичною концентрацією міцело утворення (ККМ). Ізотерми поверхневого натягу розчинів колоїдних ПАР замість звичайного плавного ходу, описаного рівнянням Шишковського, виявляє при $C = \text{ККМ}$ різкий перепад (рис. 2.3.2). При подальшому збільшенні концентрації вище ККМ значення поверхневого натягу залишається майже незмінним.

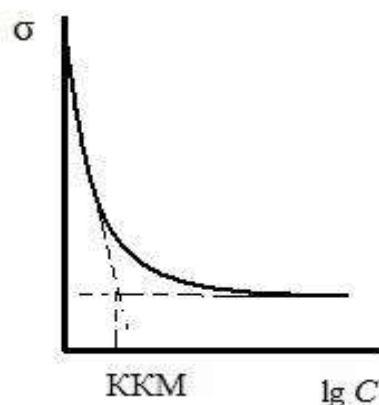


Рис. 2.3.2. Ізотерма поверхневого натягу міцелярних розчинів ПАР

Колоїдні розчини ПАР незважаючи на гетерогенність і дуже велику міжфазну поверхню ($a = 10^{-9}-10^{-7}$ м, $S_{уд} = 10^7-10^9$ м) є стійкими системами. Це пояснюється тим, що молекули ПАР в міцелах орієнтуються полярними групами до полярного середовища (чи неполярними групами до неполярного середовища), що обумовлює низький міжфазний поверхневий натяг. Отже, поверхнева енергія таких дисперсних систем дуже мала, тобто це типові ліофільні золі.

Одним із характерних властивостей розчинів колоїдних ПАР, зв'язаних з їх міцелярним станом є солюбілізація – розчинення в розчинах колоїдних ПАР речовин, які в даній рідині зазвичай нерозчинні.

Механізм солюбілізації полягає в проникненні неполярних молекул речовини, добавленої в розчин ПАР в неполярне ядро міцели (чи навпаки: полярних – в полярне ядро) (рис. 2.3.3). При цьому вуглеводневі ланцюги розсовуються і об'єм міцели збільшується. В результаті солюбілізації в водних розчинах ПАР розчиняються рідини: бензин, керосин, а також жири, які є не розчинними в воді.

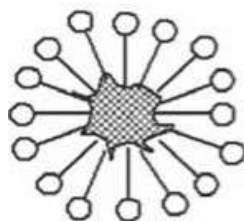


Рис. 2.3.3 Неполярна речовина, солюбілізація

Другою важливою властивістю розчинів колоїдних ПАР є їх миюча здатність. Як правило, частинки забруднюючих речовин гідрофобні і не змочуються водою. Тому навіть при високій температурі миюча здатність води дуже мала і для її збільшення добавляють колоїдні ПАР. При контакті миючого засобу з забрудненою по верхньою молекули ПАР утворюють адсорбційний шар на часточках бруду і на поверхні, що очищається.

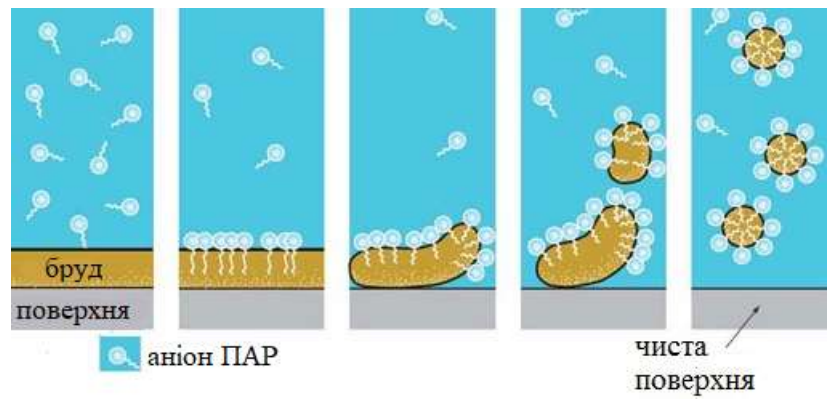


Рис. 2.3.4. Механізм миючої здатності ПАР

Молекули ПАР поступово проникають між частинками забруднення і по верхньою, сприяючи відриванню частинок бруду (рис. 2.3.4). Забруднююча рідина потрапляє всередину міцели і більше не може осідати на чистій поверхні.[44]

Висновки до розділу 2

1. Одним з найголовніших етапів підготовки поверхні сталі перед порошковим фарбуванням є очистка поверхні від неорганічних та фізичних забруднень, які в подальшому можуть погіршити зчеплення розплаву фарби з основною поверхнею сталі при формуванні лакофарбового покриття.

2. Завдяки присутності поверхнево-активних речовин в розчині для хімічного методу нанесення цирконієвих сполук на поверхню сталі, відбувається повне змочування поверхні металу який обробляється. Це призводить до збільшення густоти контакту шару з цирконієвих сполук з лакофарбовим покриттям, що підвищує силу міжшарової адгезії.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Характеристика об'єктів дослідження

3.1.1 Склад та характеристика препарату Gardobond X 2020 EASY

Gardobond X 2020 EASY - це рідкий продукт для нанесення покриття з цирконієвих сполук, який не містить фосфатів. Заміна процесу аморфного фосфатування з покращеними антикорозійними властивостями.

Gardobond X 2020 EASY дозується разом з ПАР як сполука препарату для знежирення і утворювача конверсійної плівки; продукт призначений для одночасного знежирення і попередньої обробки сталевих поверхонь. Ця система посилює адгезію, антикорозійні і жаростійкі властивості порошкової фарби і інших рідких лаків.

Gardobond X 2020 EASY являє собою водний розчин неорганічних солей та кислот, основними компонентами якого наведені в таблиці 3.1.1.1.

Таблиця 3.1.1.1

Хімічний склад препарату Gardobond X 2020 EASY

Хімічна назва	Концентрація, %
Гексафторцирконієва кислота, $H_2(ZrF_6)$	$\geq 3 - < 5$
Нітрат марганцю, $Mn(NO_3)_2$	$\geq 2,5 - < 3$
Нітрат цинку, $Zn(NO_3)_2$	$\geq 1 - < 2,5$
Гідроксисиланові сполуки	невідомо

Таблиця 3.1.1.2

Фізико-хімічні властивості препарату Gardobond X 2020 EASY

Зовнішній вигляд	прозора рідина
Колір	від безбарвного до червоного
Запах	характерний
Температура самозаймання	не є самозаймистою речовиною
Значення рН (60г/л, 20°C)	2,4
Густина (20°C)	1,07 гр/см ³
Розчинність у воді	повністю розчиняється
Показник текучості для в'язких рідин	12с Ø 4мм, при 23°C

3.1.2 Склад та характеристика препарату Gardobond Additive H 7353

Gardobond Additive H 7353 - це рідкий препарат який додається до розчину як посилювач миючої здатності основного продукту (Gardobond X 2020 EASY) і наноситься на деталі методом розпилення. Препарат являє собою суміш поверхнево-активних речовин, які полегшують знежирення сталевих поверхонь, основними компонентами якого наведені в таблиці 3.1.2.1.[6]

Таблиця 3.1.2.1

Хімічний склад препарату Gardobond Additive H 7353

компоненти	номер CAS	Концентрація, %
Спирти, С8-10, ефіри з поліетилен-поліпропіленгліколь-монобензиловим ефіром	68154-99-4	50-100%

Таблиця 3.1.2.2

Фізико-хімічні властивості препарату Gardobond Additive H 7353

Зовнішній вигляд	прозора рідина
Колір	від безбарвного до жовтого
Запах	ароматичний
Температура самозаймання	не є самозаймистою речовиною
Значення рН (10г/л, 20°C)	3,5-4,5
Густина (20°C)	1,02-1,06 гр/см ³
Розчинність у воді	повністю розчиняється
Показник текучості для в'язких рідин	19с Ø 4мм, при 23°C

3.1.3 Склад та характеристика препарату Gardoclean R 1687

Gardoclean R 1687 – це рідкий препарат на основі солей амінів, який додається в воду на стадії промивки сталевих деталей і забезпечує захист від корозії на поверхні сталі або чавуну у вигляді тонкої плівки. Застосовується зануренням або за допомогою розпилення. Добре розчинний навіть в дуже твердій воді і показує в водному розчині відмінну тривалу стійкість до грибків і бактерій.

Gardoclean R 1687 утворює на поверхні оброблюваної деталі тонкий шар, який під час зберігання в сухому місці забезпечує тимчасовий захист від корозії.

Препарат Gardoclean R 1687 застосовується в наступних випадках:

- В останній промивній ванні, наприклад, після знежирення та травлення, щоб оброблені деталі при тривалій сушці і під час складування в сухих приміщеннях були захищені від корозії чи від утворення іржавого нальоту.
- В останній промивній ванні після очистки нейтральним засобом з ціллю посилення антикорозійної стійкості.
- В водному розчині для перевірки герметичності резервуарів та труб.
- В водному миючому розчині, коли сталі або чавунні деталі не проходять остаточної промивної ванни, щоб при тривалій сушці і під час складування були тимчасово захищені від корозії.
- В холодній воді, коли вироби зі сталі чи чавуну під час перериву в процесі виробництва зберігаються або знаходяться в такій воді.

Gardoclean R 1687 являє собою водний розчин солей амінів, основною діючою речовиною якого є диетиламін ($C_4H_{11}N$).

Таблиця 3.1.3.1

Фізико-хімічні властивості препарату Gardobond X 2020 EASY

Зовнішній вигляд	прозора рідина
Колір	від безбарвного до коричневого
Температурний діапазон затвердіння	< -7°C
Температура самозаймання	не є самозаймистою речовиною
Значення рН (нерозбавлений, 20°C)	8,6
Густина (20°C)	1,23-1,27 гр/см ³
Розчинність у воді	повністю розчиняється
Показник текучості для в'язких рідин	20с Ø 4мм, при 23°C

3.2 Технологічний процес хімічної обробки поверхні сталі

Процес застосовується для попередньої хімічної обробки поверхні сталі перед порошковим фарбуванням, з метою покращення антикорозійних властивостей металу та підвищеною адгезією.

Опис технологічного процесу хімічної обробки поверхні сталі

Зона №	Опис	Об'єм ванн, м ³	Час обробки, мин	Температура, °С
1	Знежирення, цирконієва пасивація	5,5	2-3	40-50
2	Промивка	2,0	1-2	15-25
3	Промивка, консервація	2,0	1-2	15-25

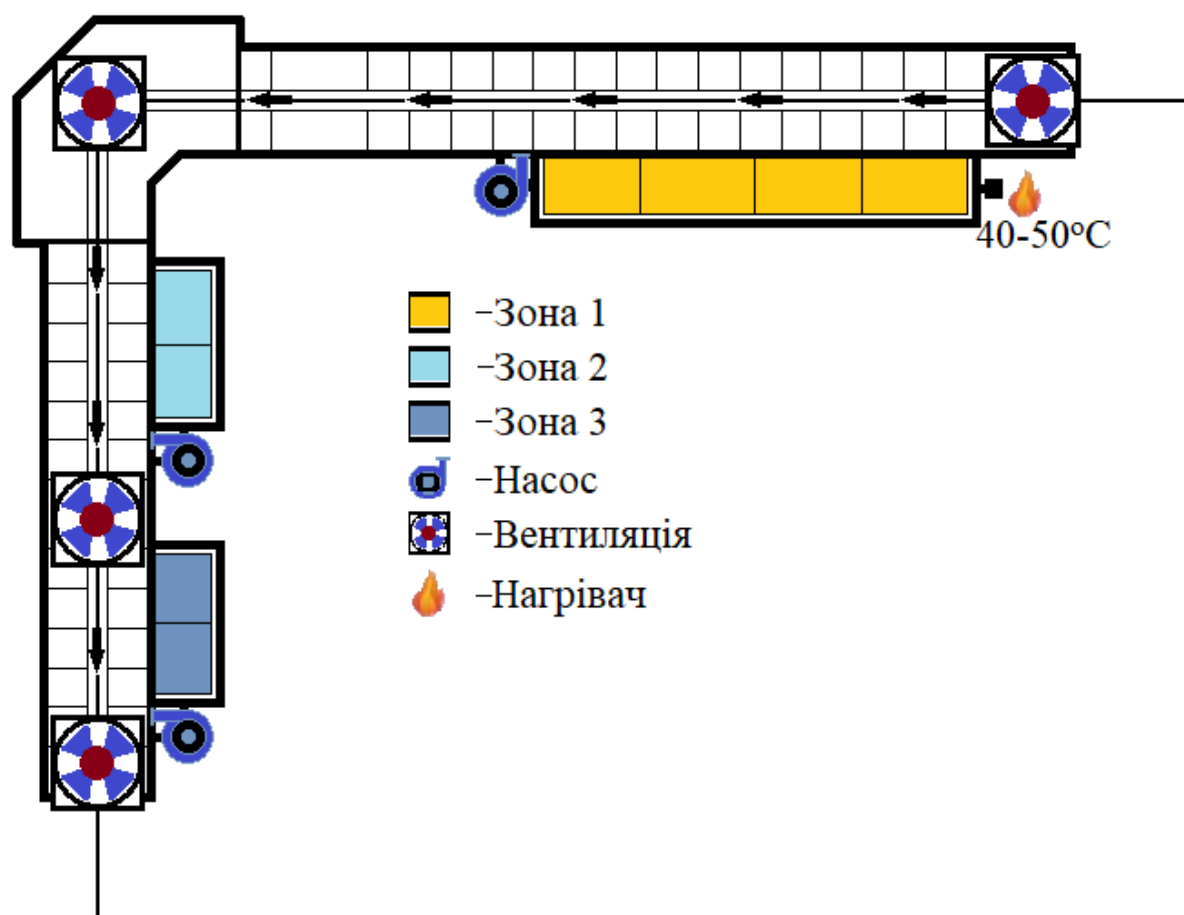


Рис. 3.2.1 Схема технологічного процесу хімічної обробки поверхні сталі перед порошковим фарбуванням

У зоні 1 виконуються такі процеси як знежирення і пасивація цирконієвими сполуками поверхні сталі. Під час технологічного процесу в зазначеній зоні потрібно контролювати декілька разів за добу наступні параметри, які зазначені в таблиці 3.2.2.

Робочі параметри зони 1 для знежирення та пасивації поверхні сталі
цирконієвими сполуками

Зона №1	Процес: Знежирення + цирконієва пасивація	
ПАРАМЕТРИ		
Параметри	Значення	примітка
Об'єм, м ³	4,5	-
Температура, °С	40-50	Періодичний контроль
Пункти кислотності	3,0(5.0) – 8,0	2 рази в день
pH	4,5- 5,5	2 рази в день
Електропровідність, мкС/см ²	900 - 3000	2 рази в день

У зоні 2 виконуються промивка поверхні сталі після знежирення та пасивації цирконієвими сполуками. Під час технологічного процесу в зазначеній зоні потрібно контролювати декілька разів за добу наступні параметри, які зазначені в таблиці 3.2.3.

Робочі параметри зони 2 для промивка поверхні сталі після знежирення та
пасивації цирконієвими сполуками

Зона №2	Процес: Промивка	
ПАРАМЕТРИ		
Параметри	Значення	примітка
Об'єм, м ³	2,0	-
Температура, °С	Навколишнього серед.	Періодичний контроль
Електропровідність, мкС/см ²	Не більше 1000	2 рази в день

У зоні 3 виконуються додаткова промивка поверхні сталі та нанесення антикорозійного шару з солей амінів для тимчасового захисту від корозії при зберіганні сталі. Під час технологічного процесу в зазначеній зоні потрібно контролювати декілька разів за добу наступні параметри, які зазначені в таблиці 3.2.4.

Робочі параметри зони 2 для промивка поверхні сталі після знежирення та пасивації цирконієвими сполуками

Зона №3	Процес: Промивка + консервація	
ПАРАМЕТРИ		
Параметри	Значення	примітка
Об'єм, м ³	2,0	-
Температура, °С	15-25	Періодичний контроль
рН	8,5-9,5	2 рази в день
Електропровідність, мкС/см ²	700-1000	2 рази в день

3.3 Робочі зони хімічної обробки сталі

3.3.1 Приготування, параметри та контроль робочої ванни Gardobond X 2020 EASY та Gardobond Additive H 7353

Приготування робочого розчину для зони 1

На 1000 літрів робочого розчину слід додати:

В воді дистильованій 12 кг Gardobond X 2020 EASY

В воді (~400 μS/см) 18 кг Gardobond X 2020 EASY

Для підвищення ефективності знежирення ванни слід додати 1,0 – 5,0 г/л Gardobond Additive H 7353.

Перемішувати і підігріти розчин ванни до робочої температури. Робоча температура може бути різною в залежності від ступеню і виду забруднення на поверхні металу.

Таблиця 3.3.1.1

Робочі параметри розчину в зоні 1 для знежирення та пасивації поверхні сталі цирконієвими сполуками

Час розпилення	~3 хв.
Тиск розпилення	1,2-1,8 бар
Концентрація розчину	1,2...1,8% Gardobond X 2020 EASY +0,3% Gardobond Additive H 7353

Для того щоб визначити загальну кислотність робочого розчину в зоні 1 і в подальшому зробити корегування параметрів потрібно: піпеткою відміряти 25 мл робочого розчину, розбавити в 50 мл дистильованої води, додати 5 крапель розчину фенолфталеїну і титрувати розчином 0,1 М гідроксиду натрію до зміни забарвлення з безбарвного на рожевий. Кількість витрачених мл розчину гідроксиду натрію визначають точки загальної кислотності робочого розчину.

Зазвичай Gardobond X 2020 EASY використовується на рівні 3,5 (5,0) – 8 точок загальної кислотності.

Значення рН робочої ванни можна контролювати декілька разів в день за допомогою рН-метра. Електропровідність також може піддаватися контролю.

Для доповнення розчину ванни додають Gardobond X 2020 EASY. Додаток 3,0 кг Gardobond X 2020 EASY на кожні 1000 л робочого розчину піднімає точку загальної кислотності на 1 точку.

В випадку одночасного знежирення і покриття слід додавати відповідну кількість Gardobond Additive H 7353 пропорційно до добавки Gardobond X 2020 EASY в відношенні 1:10.

3.3.2 Приготування, параметри та контроль робочої ванни Gardoclean R 1687

Приготування робочого розчину зони 3

На 1000 літрів робочого розчину слід додати 2,5 – 5,0л (3,125 - 6,25кг) Gardoclean R 1687.

Концентрацію ванни контролюють за допомогою визначення точок загальної кислотності. Точки кислотності слід контролювати декілька разів в день. Для цієї цілі наповнюють ванну водою до робочого рівня і ретельно перемішують розчин за допомогою циркуляції протягом 10-20 хвилин.

Для визначення сліпої проби в конічну колбу вносять 25 мл робочого розчину який використовується в зоні 3, додають 3-5 крапель 0,1% водного або спиртового розчину – бромкрезолового зеленого. Титрують 0,05 М розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення з голубого до жовтого. Кількість витрачених мл розчину хлоридної кислоти = значення А.

Для визначення точок кислотності робочого розчину в конічну колбу піпеткою відбирають 25 мл робочого розчину Gardoclean R 1687, додають до нього 3-5 крапель 0,1% водного або спиртового розчину – бромкрезолового зеленого. Титрують 0,05 М розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення з голубого до жовтого. Кількість витрачених мл розчину хлоридної кислоти = значення В.

Точки кислотності = Значення В – Значення А

Зазвичай Gardoclean R 1687 використовується на рівні 1,0 (2,0) – 3 точок загальної кислотності. Корегування відбувається 50% від загального об'єму ванни, згідно показникам рН.

3.4 Визначення адгезії лакофарбового покриття до поверхні сталі

Адгезія сталевого виробу з попередньою хімічною обробкою визначалася за допомогою багатолезового ріжучого інструменту, схема якого зображена на рис. 3.4.1.

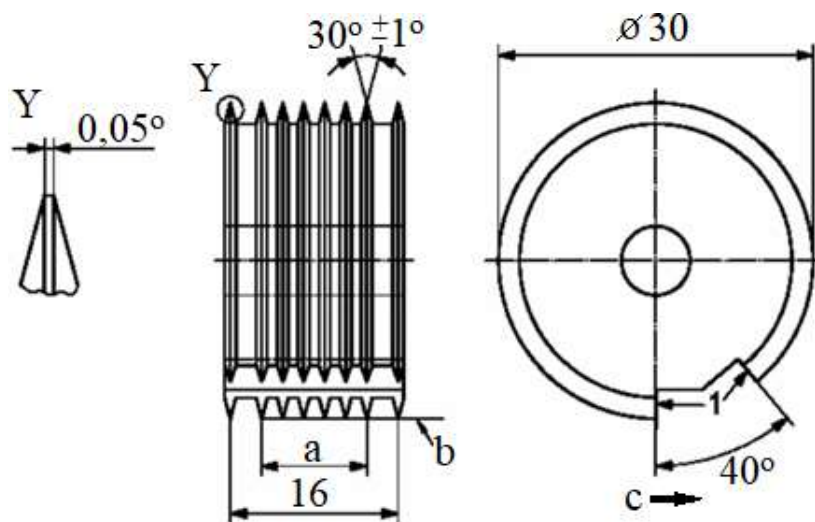


Рис. 3.4.1 Схема багатолезового ріжучого інструменту: 1 - ріжучі кромки; а - ширина поперек всіх шести ріжучих кромки; b - направляючі і ріжучі кромки знаходяться на однаковій відстані від центру; с – напрямок різку.

Багатолезовий ріжучий інструмент повинен мати шість ріжучих кромки, розташованих на відстані 1 мм, 2 мм або 3 мм один від одного.[10]

Відстань між надрізами в кожному напрямку має бути рівним і залежить від товщини покриття і типу поверхні, що фарбується в такий спосіб:

- до 60 мкм відстань 1 мм для твердих поверхонь;
- від 61 мкм до 120 мкм відстань 2 мм для твердих поверхонь;
- від 121 мкм до 250 мкм відстань 3 мм для твердих поверхонь.

Випробувану пластинку кладуть на тверду плоску поверхню, щоб запобігти деформацію пластинки при випробуванні. Лезо ріжучого інструменту тримають перпендикулярно поверхні випробуваної пластинки. При рівномірному тиску на ріжучий інструмент наносять узгоджену кількість надрізів при рівномірній швидкості різання. Повторюють зазначену операцію, проводячи таку ж кількість паралельних надрізів під кутом 90° до первинних надрізів, таким чином, щоб вийшла решітка. Обережно чистять пластинку м'якою кистю. Для твердих поверхонь додатково використовують липку стрічку. Через 5 хв після нанесення стрічки її видаляють, взявши за вільний кінець і відриваючи плавно протягом 0,5 - 1,0 с під кутом відриву, по можливості близьким до 60° як зображено на рис 3.4.2.

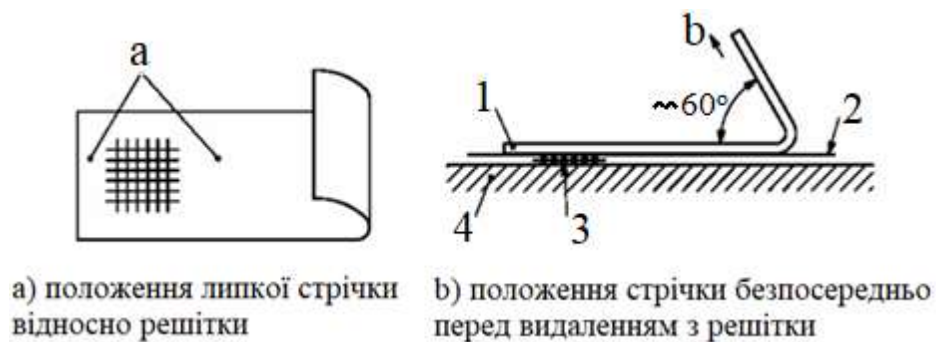
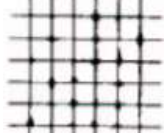
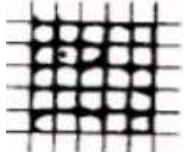
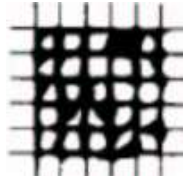
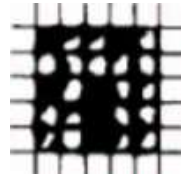


Рис. 3.4.2 Схема положення і видалення липкої стрічки з поверхні решітки:

1 – стрічка; 2 – покриття; 3 – різи; 4 – поверхня сталі; а – розгладжена поверхня стрічки; б – направлення видалення стрічки з поверхні різів

Поверхня випробуваного покриття класифікують відповідно до таблиці 3.4.1. порівнюючи з ілюстраціями.[10]

Класифікація зовнішнього виду поверхні зразків після відшарування

Класифікація	Опис	Зовнішній вигляд поверхні надрізів з відшаруванням (Приклад для 6 паралельних надрізів)
0	Краї надрізів повністю гладкі; жоден з квадратів в решітці не відшарувався	-
1	Відшарування дрібних лусочок покриття на перетині надрізів. Площа відслонень трохи перевищує 5% площі решітки	
2	Покриття відшарувалося уздовж країв / або на перетині надрізів. Площа відслонень перевищує 5%, але не більше 15% площі решітки.	
3	Покриття відшарувалося уздовж країв надрізів частково або повністю широкими смугами / або відшарувалося частково або повністю на різних частинах квадратів. Площа відслонень перевищує 15%, але не більше 35% площі решітки	
4	Покриття відшарувалося уздовж країв надрізів широкими смугами / або деякі квадрати відділилися частково або повністю. Площа відслонень перевищує 35%, але не більше 65% площі решітки	
5	Будь-яка ступінь відшарування, яку не можна класифікувати 4-х бальною шкалою	-

3.5 Визначення розповсюдження корозії (R_i) на поверхні сталі після витримки в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL протягом 750 годин



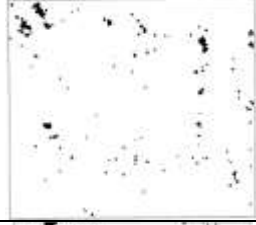
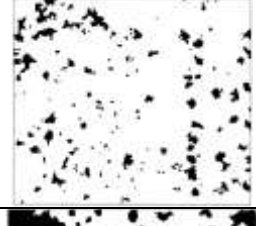

Оцінюють ступінь корозії R_i на покритті за допомогою наочних зразків. Приблизні площі корозії (наскрізна відшарована та видима підплівкова корозія), представлені на цих зразках які вказані в таблиці 3.5.1.

У тих випадках, коли спостерігаються різні ступені корозії на різних ділянках оцінюваної площі, визначають ці ступеня корозії разом з зазначенням

ділянки, на якому зустрічається кожна ступінь іржавіння. Виконують оцінку при хорошому освітленні.

Таблиця 3.5.1

Класифікація ступеню розповсюдження корозії на поверхні сталі

Ступінь корозії	Площа корозії %	Зовнішній вигляд поверхні надрізів
Ri0	0	—
Ri1	0,05	
Ri2	0,5	
Ri3	1	
Ri4	8	
Ri5	40-50	

Якщо середній розмір плям іржі на випробуваній площі значно відрізняється від розмірів плям, показаних на наочних стандартах, то їх розмір може бути визначений за табл. 2 міжнародного стандарту ISO 4628-1: 2003.[9]

3.6 Визначення розповсюдження корозії від надрізу на поверхні сталі після витримки в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL протягом 750 годин

Відразу після витримки потрібно промити досліджувану пластинку металу свіжою водопровідною водою, після чого для висихання покриття продути стисненим повітрям від залишків води на поверхні. Обережно видаліть нещільне лакофарбове покриття за допомогою леза ножа, проведеного під кутом, розташувавши лезо біля покриття / основи відтіснити покриття від металу.

Залежно від типу покриття та ступеня розшарування, для видалення може знадобитися деякі зусилля, але слід знайти межу там, де покриття щільно прилягає до основи, це є межею розшарування. Щоб мати можливість правильно визначити, де ця межа між слабкою та щільною адгезією лежить, необхідно оцінити адгезію за межею.

Після чого при необхідності потрібно промити пластинку металу свіжою водопровідною водою.

Виміряйте лінійкою з точністю до 0,5 мм загальну ширину розшарування як мінімум шість точок рівномірно розподілених вздовж надрізу або навколо штучного дефекту (рис. 3.6.1, виміри від a до f).

Якщо потрібно більш точне вимірювання, можна використовувати лупу з відповідною шкалою.

Подібним чином, для надрізу з довжиною менше 50 мм може бути здійснено шість вимірювань за умови, що кожне вимірювання має бути як мінімум на 6 мм один від одного.[11]

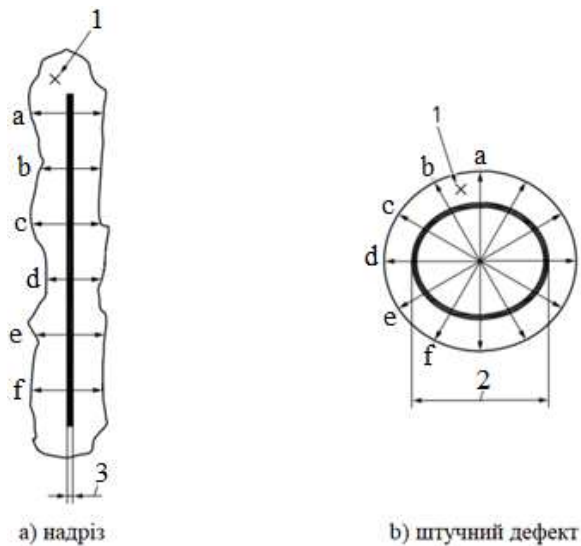


Рис. 3.6.1 Схема визначення розповсюдження корозії від надрізу на поверхні сталі: 1 – зона корозії; 2 - ширина вихідного кругового дефекту, w ; 3 – ширина надрізу, 1 мм

3.7 Обговорення результатів

Для перевірки ефективності нанесення металевих покриттів із цирконієвих сполук хімічним методом на поверхню сталі, оброблені та пофарбовані гібридною (епоксиполіефірною) порошковою фарбою зразки сталі 08КП знаходились в камері сольового туману моделі VLM SAL 600-TL з терміном експозиції 750 годин. Наступним етапом дослідження було визначення адгезії лакофарбових покриттів до поверхні сталі методом решітчастих надрізів за стандартом DIN EN ISO 2409, визначення деламінації за стандартом ISO 4628-8, розповсюдження корозії та максимальне розповсюдження корозії в одну і обидва боки на хрестоподібних надрізах товщиною 1мм за стандартами ISO 4628-3 та ISO 4628-8.

На рис наведені зразки сталі 08КП пофарбовані лакофарбовим покриттям після їх експозиції в камері сольового туману наведені на рис. 3.7.1.

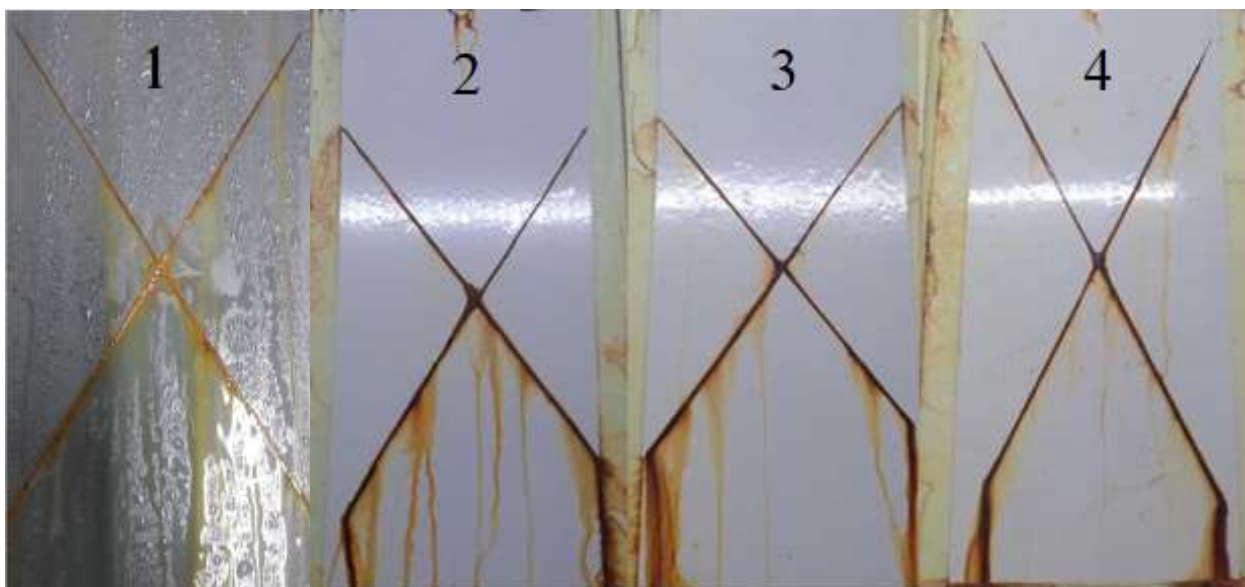


Рис 3.7.1 Зразки сталі 08КП з нанесеним лакофарбовим покриттям після витримки в камері сольового туману з терміном експозиції 750 годин

Таблиця 3.7.1

Показники адгезії лакофарбового покриття з металевим шаром із цирконієвих сполук

№	Властивість	Показник	Одиниця вимірювання	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4
1	Адгезія	Решітчастий надріз (Cross-Cut)	Відшарування, %	17	15	12	15

По таблиці 3.7.1 можна бачити, що адгезія металевому шару цирконієвих сполук з лакофарбовим покриттям випробуваних зразків сталі 08КП після витримки камері сольового туману протягом 750 годин, показує високий рівень адгезії (середній відсоток відшарованого ЛФП становить 15%) безпористого металевому шару з порошковою фарбою за рахунок сильних ковалентних зв'язків між гідроксисилановими сполуками та функціональними групами лакофарбового покриття схему утворення яких можна спостерігати на рис. 3.7.2.

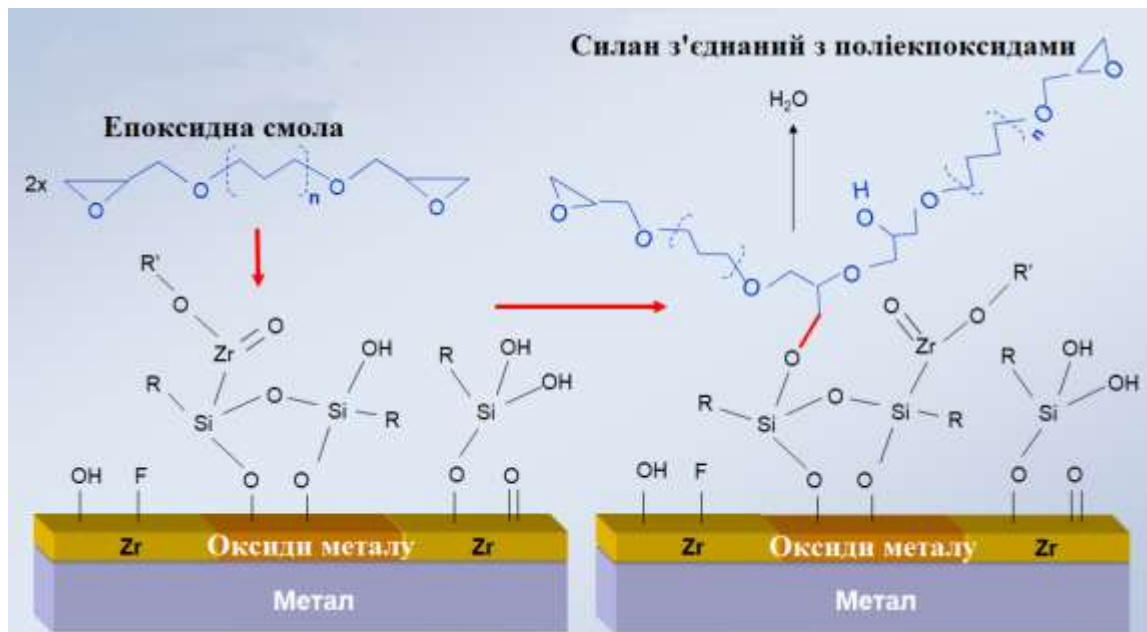


Рис. 3.7.2 Схема утворення ковалентних зв'язків між гідроксисилановими сполуками та функціональними групами лакофарбового покриття

Таблиця 3.7.2

Показники деламінації лакофарбового покриття з металевим шаром із цирконієвих сполук

№	Властивість	Одиниця вимірювання	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4
1	Деламінація	мм	12	0	0	0

Наступним етапом дослідження було визначення деламінації лакофарбового покриття нанесеного на зразки сталі на які нанесені шар цирконієвих сполук. Деламінацію визначали як відстань між хрестоподібним надрізом і лінією на якій закінчується відшарування лакофарбового покриття від основного металу. З результатів наведених в таблиці 3.7.2 можна спостерігати, що після випробувань на деламінацію пофарбованих зразків сталі 08КП, лакофарбове покриття відшарувалося тільки на зразку №1 на 12мм. Це можна пояснити причиною невідповідності параметрів температурних режимів запікання порошкової фарби, або якості поліефірних смол які використовуються при виготовленні фарби.



Рис. 3.7.2 Зразок №1 сталі 08КП після випробування на деламінацію лакофарбового покриття з металевим шаром із цирконієвих сполук

Таблиця 3.7.3

Показники розповсюдження корозії та максимальне розповсюдження корозії в одну і обидва боки на хрестоподібних надрізах товщиною 1мм лакофарбового покриття з металевим шаром із цирконієвих сполук

№	Властивість	Одиниця вимірювання	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4
1	Максимальне розповсюдження корозії від надрізу в одну сторону (d)	мм	1,0	1,0	0,7	0,9
2	Максимальне розповсюдження корозії від надрізу в обидві сторони (с)	мм	1,1	1,1	1,2	1,5
3	Розповсюдження корозії	Ri	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0

Виходячи з даних наведених в таблиці 3.7.3 можна спостерігати, що показники поширення корозії та максимальне розповсюдження корозії в одну і обидва боки на хрестоподібних надрізах товщиною 1мм, на лакофарбовому покритті з металевим шаром із цирконієвих сполук, проявляють досить сильні антикорозійні властивості. Це можна пояснити тим, що завдяки попередньому знежиренню та змочуванню поверхні металу розчином, що містять цирконієві сполуки в присутності поверхнево-активних речовин, утворилось безпористе та

рівномірне покриття з поверхнею захисного металу.

Також значну роль відіграє, що цирконієві сполуки за звичайних умов є досить хімічно стійкими проти дії води, повітря, лугів, та багатьох розбавлених розчинів кислот.

Висновки до розділу 3

1. Завдяки попередньому знежиренню та змочуванню поверхні металу розчином що містять цирконієві сполуки в присутності поверхнево-активних речовин, утворюється безпористе та рівномірне покриття з поверхнею захисного металу.

2. В результаті реакції функціональних груп гідроксиланів з компонентами лакофарбового покриття утворюється міцний зв'язок шару Oxsilan з полімерним шаром ЛФП. Що підтверджується визначенням адгезії покриттів до поверхні металу методом решітчастих надрізів.

3. Встановлено адгезійні та антикорозійні властивості лакофарбових покриттів нанесених на зразки сталі 08КП з цирконієвими захисними плівками, значно посилюється порівняно з традиційним процесом трьохкатіонного цинкового фосфатування.

4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1 Охорона природного середовища в нормативно-правовому аспекті.

Охорона атмосферного повітря від викидів промислових підприємств

Значну роль в економіці країни та житті населення відіграє хімічний комплекс. Незважаючи на те, що частка виробництв хімічного комплексу за кількістю шкідливих викидів в атмосферу (1,5–1,7%) і неочищених забруднених стоків (9%) в загальному обсязі викидів всіма видами економічної діяльності в Україні відносно невелика, вони є небезпечними для навколишнього середовища. Україна належить до країн з високим ступенем забруднення навколишнього природного середовища. Нерозвинена технічна база з утилізації, переробки відходів хімічних виробництв, недостатнє використання безвідходних технологій приводять до підвищення негативного впливу на екологічну ситуацію та умови проживання людей.

Окремого нормативного акту, який би встановлював основи державної політики в галузі регулювання поводження з хімічними речовинами в країні на сьогодні не існує. Поводження з хімічними речовинами та відходами з погляду їх безпеки для навколишнього середовища та здоров'я людей регулюється екологічними політикою та законодавством. Основу природоохоронної діяльності складає нормативно-правова база, яка налічує більше 200 законів та підзаконних актів.

Угода про партнерство та співробітництво між Європейським Союзом і Україною (1994) зобов'язує сторони вирішувати ряд екологічних проблем (стаття 63), а стаття 51 Угоди стосується гармонізації законів та регуляторних актів України з європейським законодавством. До законів України, які найбільше відповідають європейським нормам, можна віднести Закон України „Про екологічну експертизу” від 9 лютого 1995 р. та нову редакцію Закону України „Про атмосферне повітря” від 16 жовтня 1992 р. У 2004 р. Верховна Рада України прийняла Закон України „ Про екологічну мережу”, аналоги такого закону в Європі відсутні.

Крім того, Україна підсилила своє законодавство шляхом його інтеграції до міжнародного правового простору. Вона ратифікувала 27 ключових природоохоронних конвенцій і на цей час є Стороною 26 з них.

Кабінетом Міністрів України терміном на три роки було схвалено План дій „ Україна – ЄС”, який забезпечує деякі дії щодо запобігання погіршення стану навколишнього середовища, захисту здоров’я людей, раціонального використання природних ресурсів у відповідності із зобов’язаннями Всесвітнього Саміту (2002). Але заходів щодо зниження негативного впливу хімічного забруднення на здоров’я людей і навколишнє середовище в „ Заходах щодо виконання у 2005 р. Плану Дій „ Україна – ЄС” (затверджено Кабінетом Міністрів України 22.04.2005) не передбачено.[19]

Верховна Рада України 25 червня 1991 року прийняла закон “Про охорону навколишнього природного середовища”, який передбачає систему управління у галузі природокористування. Політику держави при охороні окремих складових навколишнього природного середовища визначають законопроекти, розроблені у відповідності з цим законом: Закон “Про природно-заповідний фонд України” (1992 рік); Закон України про охорону атмосферного повітря (1992 рік); закон України про рослинний світ (1999 рік); Закон України про тваринний світ (20001 рік); Закон України про Червону книгу України (2002 рік); Лісовий кодекс України (1994 рік); Кодекс України про надра(1994 рік); Водний кодекс України (1995 рік); Земельний кодекс України (2001 рік). Окремі галузі діяльності людини, які можуть впливати на екологічний стан довкілля також регулюються відповідними законопроектами.

Система стандартів в галузі охорони природи, що діє в Україні, складається із дев’яти комплексів і восьми груп взаємопов’язаних стандартів (міждержавних, країн СНД - ГОСТи). Вони поділяються за об’єктами стандартизації та галуззю їх використання.

Власна система стандартів України (ДСТУ) у галузі охорони навколишнього середовища не має чіткої структури, що ускладнює пошук деяких нормативних документів.

Також, в Україні діє система санітарних норм і правил (СанПиН), яка так само не має чіткої структури.

Періодично над деякими районами Землі з'являються озонові "діри". Спричиняють їх утворення, як вважають, викиди хлор- та хлорвмісних вуглеводнів, наприклад фреону, в атмосферу (фреон використовується як агент-охолоджувач холодильних установок та газ-наповнювач аерозольних флаконів) а також полістеролу, багатьох цінних речовин побутової хімії. Піднімаючись догори ці гази розпадаються з утворенням хлору, який руйнує озон.

Значну частку антропогенних виділів в атмосферу посідають забруднювачі, що утворюються в результаті спалювання і переробки промислових відходів, промислових викидів. Одними з найнебезпечніших в цьому відношенні є хімічні підприємства з виробництва галоїдорганичних сполук. В Україні їх виробництвом займаються ВО "Азот", м. Дніпродзержинськ, ВО "Кремнійполімер", м. Запоріжжя, концерн "Оріана", м. Калуш та ін.

Правові і організаційні основи та екологічні вимоги в галузі охорони атмосферного повітря визначає Закон України від 16 жовтня 1992 року №2707-ХІІ „ Про охорону атмосферного повітря”. Цей Закон спрямований на збереження та відновлення природного стану атмосферного повітря, створення сприятливих умов для життєдіяльності, забезпечення екологічної безпеки та запобігання шкідливому впливу атмосферного повітря на здоров'я людей та навколишнє природне середовище.[19]

Поняття та терміни, режим використання і охорони атмосферного повітря, методи контролю за його станом, вимоги щодо запобігання шкідливому впливу на атмосферне повітря визначають державні стандарти з охорони атмосферного повітря. Також діє багато інших нормативів: Положення про порядок здійснення державного обліку в галузі охорони атмосферного повітря, Положення про порядок встановлення рівнів шкідливого впливу фізичних і біологічних факторів на атмосферне повітря, Положення про порядок видачі дозволів на викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами, Порядок розробки і затвердження нормативів гранично допустимих викидів забруднюючих

речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами, Інструкція про встановлення лімітів викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря тощо.

Всі ці документи накладають певні обов'язки на підприємства, установи і організації, серед яких дуже важливим є зобов'язання вживати заходів щодо підтримки належного стану споруд і апаратури для очищення викидів, зменшення обсягів шкідливих викидів, тощо. При цьому економічний механізм забезпечення охорони атмосферного повітря полягає у лімітуванні, економічному заохоченні і стимулюванні охорони атмосферного повітря.

Підприємства, залежно від маси, виду та складу забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу поділяються на 4 категорії небезпечності. Це дозволяє, визначити розмір санітарно-захисних зон від джерел забруднень до житлових районів, забезпечити контроль за ступенем забрудненості атмосферного повітря, здійснювати облік викидів забруднюючих речовин в атмосферу та її захист. В свою чергу, речовини, які забруднюють атмосферу класифікують за агрегатним станом та кількістю викидів згідно ГОСТ 17.2.1.01-76.

Нормування якості повітря та нормування антропогенного навантаження на повітряне середовище проводиться у відповідності із Законом України “Про охорону атмосферного повітря”.[20]

Науковою основою нормування якості атмосферного повітря є гігієнічні нормативи гранично допустимих концентрацій (ГДК) забруднюючих речовин в атмосферному повітрі.

Нормування антропогенного навантаження на повітряне середовище забезпечується встановленням гранично допустимих викидів (ГДВ) для речовин, що забруднюють атмосферу, визначення категорії небезпечності промислових підприємств по впливу на стан повітря і встановлення санітарно-захисних зон, проведення інвентаризації викидів в атмосферу. В основі встановлення величин гранично допустимих викидів (ГДВ) лежать ГДК норми. ГДВ порівняно з ГДК вважаються другорядними. Там, де їх дотримання потребує істотних капіталовкладень, як правило, застосовують нормативи тимчасово узгоджених викидів (ТУВ).

Розрахунок впливу стаціонарних джерел забруднення атмосфери проводиться згідно з методикою розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що містяться у викидах підприємств (ОНД-86) або за Збірником методик розрахунку концентраційних викидів в атмосферу забруднювальних речовин різними виробництвами. ГДВ для кожного стаціонарного джерела (ГОСТ 17.2.3.02-78) встановлюється із умови, що викиди шкідливих речовин від даного джерела сумісно з фоновим забрудненням не створять в приземному шарі концентрацію, яка перевищує ГДК.[19]

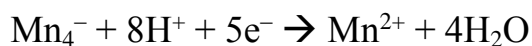
З врахуванням всіх аспектів антропогенного впливу на стан повітря, в тому числі і підсилення впливу природними факторами, і здійснюють заходи по захисту атмосферного повітря. При дотриманні всіх вимог, щодо охорони повітряного басейну можливе збереження і покращення стану атмосферного повітря.

4.2 Показники забруднення стічних вод металургійних комплексів

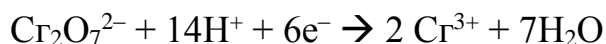
Основним показником для визначення потужності очисних споруд слугує споживання води на душу населення (або добова норма споживання) з урахуванням кількості органічних речовин, які щоденно потрапляють у стічні води, остання величина становить приблизно 180 г на одну людину. Визначити сумарне забруднення води органічними речовинами можна за витратою кисню на руйнування органічних речовин організмами. Для цієї кількості органіки масою 180 г потрібно близько 60 г кисню при 20°C протягом 5 діб. Вказана кількість кисню, витрачена мікроорганізмами відіграє важливу роль для вироблення єдиної шкали оцінки чистоти стічних вод. Ця характеристика визначається як п'ятидобове біохімічне споживання кисню (БСК₅) і виражається зазвичай у мг кисню на 1 л стічних вод. Існує також БСК₂₀ або БСК_{повне}. [21]

Оцінка рівня забруднення по показнику БСК₅ не є повною, тому що при аналізі враховуються тільки ті речовини, що біологічно швидко руйнуються, але не враховуються речовини, що важко руйнуються, так само як і неорганічні сполуки, що також входять до складу забруднених вод. Швидкий висновок про

кількість речовин, що окислюються, можна зробити, визначаючи хімічне споживання кисню (ХСК) для проби стічних вод. У найпростішому випадку титрують пробу стічних вод розчином перманганату калію в кислому середовищі:



При цьому визначають не всі органічні сполуки, оскільки деякі з них, наприклад кетони, окислюються складно. Повне окиснення здійснюють дихроматом калію в сильно кислому середовищі:



До недоліків обох методів відноситься те, що одночасно окислюються різні неорганічні речовини і значення ХСК не може цілком дорівнювати БСК. Відповідно до грубої кількісної оцінки БСК становить половину значення ХСК. Іншим дуже важливим параметром при оцінці забруднення вод є «загальний органічний вуглець» (ЗОВ). Ця величина становить особливий інтерес у тих випадках, коли забруднення пов'язане з такими речовинами, які складно розкладаються мікробіологічним шляхом, як, наприклад, лігнін, гумінові кислоти або різні органічні матеріали штучного походження.[21]

При токсикологічній оцінці особливу увагу варто приділяти галогенорганічним сполукам. При характеристиці цих сполук використовують величину АОГ (адсорбуючі органічно зв'язані галогени). Для визначення АОГ речовину спалюють у потоці кисню та галоген, що утворилися, поглинаються активованим вугіллям; остаточно галогени визначають титруванням. Законодавчо встановлені норми не підходять до органічно зв'язаним галогенам, їхній вміст не повинен перевищувати граничної концентрації 100 мкг/л.

Поряд із вмістом у воді органічних речовин інтерес представляють також сполуки іонного характеру. Їх визначають по електропровідності води при 20 °С (кондуктометрично приводячи результати вимірів у мікросіменсах на 1 см; 1 См = 1 Ом⁻¹). Однак, визначивши електроопір, не можна зробити висновок про природу присутніх іонів. Різні солі мають різні ступені дисоціації, у свою чергу різні іони мають різні рухливості. Для ідентифікації іонів необхідно використати хімічні методи визначення. Незважаючи на ці обмеження, електропровідність слугує

важливим критерієм при використанні води для технічних цілей (для казанів, опріснювальних установок і т.д.), так само як і в тих випадках, коли вода скидається в місця існування живих організмів, тому що концентрація іонів має різні значення для осмотичних процесів. Тому для різних вод, у тому числі і стічних, електропровідність є найважливішим показником.

4.3 Хімічне забруднення стічних вод

Усяка водойма чи водне джерело пов'язане із зовнішнім середовищем. На нього впливають умови формування поверхневого чи підземного водного стоку, різноманітні природні явища, індустрія, промислове і комунальне будівництво, транспорт, господарська і побутова діяльність людини. Наслідком цих впливів є внесення у водне середовище нових, невластивих їй речовин – забруднювачів, що погіршують якість води. Забруднення, що надходять у водне середовище, класифікують по-різному, залежно від підходів, критеріїв і задач. Так, зазвичай виділяють хімічне, фізичне і біологічне забруднення. Хімічне забруднення являє собою зміну природних хімічних властивостей води за рахунок збільшення вмісту в ній шкідливих домішок, як неорганічної (мінеральні солі, кислоти, луги, глинисті частки), так і органічної природи (нафта і нафтопродукти, органічні залишки, поверхнево активні речовини, пестициди).[21]

Основними неорганічними (мінеральними) забруднювачами прісних і морських вод є різноманітні хімічні сполуки, токсичні для мешканців водного середовища. Це з'єднання миш'яку, свинцю, кадмію, ртуті, хрому, міді, фтору. Більшість із них потрапляє у воду в результаті людської діяльності. Важкі метали поглинаються фітопланктоном, а потім передаються по харчовому ланцюгу більш високоорганізованим організмам. Токсичний ефект деяких найбільш розповсюджених забруднювач гідросфери представлений у таблиці 4.3.1.

Токсичний ефект хімічних забруднень на деякі організми в гідросфері

Речовина	Планктон	Ракоподібні	Молюски	Риби
Мідь	+++	+++	+++	+++
Цинк	+	++	++	++
Свинець	–	+	+	–
Ртуть	++++	+++	+++	+++
Кадмій	++	++	++++	–
Хлор	+++	++	+++	–
Роданит	++	+	++++	–
Ціанід	+++	++	++++	–
Фтор	+	++	–	–
Сульфід	++	+	+++	–

Ступінь токсичності: – – відсутній, + – дуже слабка, ++ – слабка, +++ – сильна, +++++ – дуже сильна.

Крім перерахованих у таблиці речовин, до небезпечних забруднювачів водного середовища можна віднести неорганічні кислоти і підстави, що обумовлюють широкий діапазон рН (кисотно-лужний баланс) промислових стоків (1,0 – 11,0) і здатних змінювати рН водного середовища до значень 5,0 чи вище 18,0, тоді як риба у прісній і морській воді може існувати тільки в інтервалі рН 5,0 – 8,5. Серед основних джерел забруднення гідросфери мінеральними речовинами і біогенними елементами варто згадати підприємства харчової промисловості і сільське господарство. Зі зрошуваних земель щорічно вимивається близько 6 млн.т. солей. Відходи, що містять ртуть, свинець, мідь локалізовані в окремих районах біля берегів, однак деяка їхня частина виноситься далеко за межі територіальних вод. Забруднення ртуттю значно знижує первинну продукцію морських екосистем, придушуючи розвиток фітопланктону. Відходи, що містять ртуть, звичайно накопичуються в донних відкладеннях чи заток естуаріях рік. Подальша її міграція супроводжується нагромадженням метилової ртуті і її включенням у трофічні ланцюги водних організмів. Так, сумну популярність придбала хвороба Мінамата, уперше виявлену японськими вченими

людей, що вживали в їжу рибу, виловлену в затоці Мінамата, у який безконтрольно скидали промислові стоки з техногенною ртуттю.

Серед внесених в океан із суші розчинних речовин, велике значення для мешканців водного середовища мають не тільки мінеральні, біогенні елементи, але й органічні залишки. Осаджуючи, суспензії заливають дно і затримують розвиток цілком або припиняють життєдіяльність даних мікроорганізмів, що беруть участь у процесі самоочищення вод. При гнитті даних осадів можуть утворюватися шкідливі сполуки й отруйні речовини, що призводять до забруднення усієї води в річці. Наявність суспензій ускладнює також проникнення світла в глиб води і сповільнює процеси фотосинтезу. Одним із основних санітарних вимог, пропонованих до якості води, є вміст у ній необхідної кількості кисню. Шкідливу дію здійснюють усі забруднення, що так чи інакше впливають на зниження вмісту кисню у воді. Поверхнево-активні речовини – жири, олії, мастильні матеріали – утворюють на поверхні води плівку, що перешкоджає газообміну між водою й атмосферою, що знижує ступінь насиченості води киснем. Значний обсяг органічних речовин, більшість з яких не властива природним водам, скидається в ріки разом із промисловими і побутовими стоками. Наростаюче забруднення водойм і водостоків спостерігається у всіх промислових країнах.

4.4 Основні методи очищення стічних вод від поверхнево-активних речовин

Поверхнево-активні речовини (ПАР) є одним із факторів антропогенного забруднення водних об'єктів, що використовуються або плануються до використання як джерела господарсько-питного та рекреаційного водокористування населенням. Неминуче збільшення вмісту ПАР у стічних водах, що спостерігається останнім часом, може значно погіршити санітарно-гігієнічний стан поверхневих джерел води.[14] Потрапляючи у водойми, багато найпоширеніших ПАР погіршують процеси біологічного окиснення органічних забруднень і в такий спосіб перешкоджають їхньому самоочищенню. У результаті

погіршуються санітарно-хімічні показники якості води: збільшується сухий залишок, зростає окислювальність і хімічне споживання кисню. Крім того, вода в присутності ПАР набуває неприємного присмаку і запаху. Так, досить 0,3–0,4 мг/л ПАР, щоб у річкової води явно відчувався гіркий присмак. Через високу піноутворюючу здатність ПАР, на поверхні водойм часто утворюється значна кількість стійкої піни. Тому вміст ПАР у відкритих водоймах і стічних водах, що надходять на біологічне очищення, регламентується.[15]

Основною причиною потрапляння ПАР в об'єкти господарсько-питного та культурно-побутового користування є недосконалість методів очищення стічних вод від ПАР.[16] Аналіз проведених досліджень показав, що у всіх випадках вибір методу очищення стічних вод від ПАР і його ефективність визначаються концентрацією ПАР і їхньою хімічною природою, загальним складом стічних вод (наявністю в них супутніх органічних забруднень і вмістом мінеральних солей). При виборі методу очищення стічних вод необхідно враховувати також необхідний ступінь очищення й умови скидання очищених стічних вод у водойми.[17]

Ефективними методами очищення стічних вод від ПАР є флотаційні методи, які завдяки своїй простоті, економічності й високій продуктивності одержують широке поширення в практиці [25,26]. Порівняння цих методів з іншими методами виділення ПАР показує їх незрівнянно більшу ефективність, особливо при низьких (до 200 мг/л) концентраціях речовин, що виділяються, у розчині.[18]

Нижче викладені результати досліджень, спрямованих на з'ясування фізико-хімічних закономірностей і пошук шляхів підвищення ефективності флотаційного виділення як індивідуальних катіонних (хлориди алкіламонію й алкілпіридину), аніонних (алкілкарбосилати калію й алкілсульфати натрію), неіоногенних (Твін-21 і Твін-61) ПАР, так і технічних препаратів катіонного (ГПХ-3а, цетазол, пеназолін), аніонного (сульфонол НП-3) і неіоногенного (синтанол ДС-10) типів, що випускаються промисловістю.

Вибір як об'єкта дослідження технічних ПАР різної природи обумовлений, з одного боку, прагненням виявити найбільш загальні, характерні риси та закономірності процесу їх флотаційного очищення, а з іншого боку, тим широким практичним застосуванням, що вони одержали або можуть ще одержати.

Проведені дослідження показали, що ефективність флотаційного виділення ПАР визначається природою й концентрацією їх у розчині, а також умовами проведення процесу – часом протікання процесу, значенням рН середовища, температурою, добавками.

При збільшенні концентрації розчинів досліджуваних ПАР від 0 до 100 мг/л ступінь їхнього концентрування в піні *a* і ступінь переходу розчину в піну *b* безупинно зростають. Найбільш повно в піні концентруються ПАР, що утворюють на поверхні пухирців міцні та сухі плівки.

Час, необхідний для флотаційної обробки розчинів ПАР, не перевищує 20 хв. Ступінь флотаційного виділення лежить у межах 40–98%. Істотним є й той факт, що при флотаційній обробці розчинів ПАР утворюється великий обсяг обводненої піни.

Концентрація іонів водню впливає на процес флотаційного очищення від ПАР, характер якого залежить від природи речовини, що виділяється. При зміні рН розчину змінюється стан ПАР у розчині внаслідок гідролізу, що пригнічує або підсилює дисоціацію їх іоногенних груп, що призводить до зміни їхньої гідратації, що позначається на здатності ПАР адсорбуватися на поверхні спливаючих пухирців повітря. Область значень рН, оптимальних для флотаційного виділення ПАР (що забезпечують їхнє максимальне виділення), збігається з областю, де мінімально знижується поверхневий натяг їхніх розчинів. Це підтверджується результатами досліджень впливу концентрації іонів водню на поверхневий натяг розчинів ПАР.

Ефективність флотаційного виділення досліджуваних ПАР може бути підвищена шляхом введення в розчини ПАР спеціально підібраних осаджувачів або флотаційних носіїв. Так, введення гексаціаноферату (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) і гексаціаноферату (II) калію ($K_4[Fe(CN)_6]$), а також гексаметафосфату натрію

$((\text{NaPO}_3)_6)$ у розчині катіонних ПАР в кількостях, стехіометричних необхідному для повного їхнього зв'язування у важкорозчинні сполуки, відрізняється високою ефективністю. У цьому випадку вдається досягти найбільшого концентрування ПАР у пінному продукті, скоротити обсяг пінного концентрату, що, як показали проведені дослідження, не перевищує 5–7% обсягу розчину, що піддається флотаційній обробці.[18]

Можливість підвищення ефективності процесу флотаційного виділення ПАР шляхом їхньої флотації з носієм була показана при вивченні впливу добавок носіїв – змішаного гексаціаноферату (II) калію – марганцю, отриманого безпосередньо в розчині ПАР шляхом взаємодії сульфату марганцю з гексаціанофератом (II) калію, ціандіамідформальдегідної смоли, що є основною складовою частиною технічного препарату закріплювача В–2, буровугільного воску, що містить 60–75% воску та 25–40% смол, парафіну та бентоніту, на процес флотаційного виділення з розчину ПАР.

Введення в розчини ПАР реагентів, які одночасно виконують функції адсорбентів і збирачів (їх можна називати флотаційними носіями), не тільки помітно (\sim на 10%) підвищує ступінь їхнього виділення з розчину a , але й різко (на 1–2 порядки) скорочує об'єм розчину, що переходить у пінну фракцію b , що значно полегшує її подальшу переробку. Це обумовлено тим, що введення в розчини ПАР носія істотно збільшує швидкість синерезису піни й тим самим створює необхідні умови для переходу пінної флотації в піночну, що більш ефективно. Крім того, час процесу флотації істотно скорочується (час флотаційної обробки розчинів всіх досліджуваних ПАР у присутності носія становить 7–10 хв). Дослідження показали, що носій повинен вводитися у воду, що очищується, у кількості, необхідній для практично повної адсорбції ПАР, однак не перевищуючу ту кількість, яка необхідна для гідрофобізації його поверхні ПАР, потрібної для флотації. Інакше кажучи, ефективність флотації ПАР з носієм залежить від правильного дозування носія.

Необхідний ступінь очищення стічних вод визначається як

$$n_o = \frac{S_{cm} \times q - ПДС}{S_{cm} \times q} \times 100,$$

де S_{cm} - концентрація забруднюючої речовини до очищення, тобто концентрація речовини у свіжій стічній рідині. Якщо, наприклад, $S_{cm} < S'_{cm}$ то очищення стічних вод не потрібно. Різниця між концентраціями S'_{cm} - ПДК визначається впливом процесів розведення й самоочищення.[21]

Методи, які застосовуються для очищення виробничих і побутових стічних вод, можна розділити на три групи: механічні; фізико-хімічні; біологічні .

У комплекс очисних споруд, як правило, входять споруди механічного очищення. Залежно від необхідного ступеня очищення вони можуть доповнюватися спорудами біологічного або фізико-хімічного очищення, а при більш високим вимогам до складу очисних споруд включаються споруди глибокого очищення. Перед скиданням у водойму очищені стічні води знезаражуються, осад що утвориться на всіх стадіях очищення, або надлишкова біомаса надходять до споруд по обробці осаду. Очищені стічні води можуть направлятися в оборотні системи водопостачання промислових підприємств, на сільськогосподарські потреби або скидатися у водойму. Оброблений осад може утилізуватися, знищуватися або складуватися .

Механічне очищення застосовується для виділення зі стічних вод нерозчинних мінеральних і органічних домішок. Як правило, воно є методом попереднього очищення та призначення для підготовки стічних вод до біологічних або фізико-хімічних методів очищення. У результаті механічного очищення забезпечується зниження завислих речовин до 90%, а органічних речовин до 20%. До складу споруд механічного очищення входять ґрати, різного виду вловлювачі, відстійники, фільтри. Пісковловлювачі застосовуються для виділення зі стічних вод важких мінеральних домішок (в основному піску). Зневоднений пісок при надійному знезаражуванні може бути використаний при виконанні дорожніх робіт і виготовленні будівельних матеріалів. Усереднювачі застосовуються для регулювання складу та витрат стічних вод. Усереднення

досягається або диференціюванням потоку стічної води що надходить, або інтенсивним перемішуванням окремих стоків.[21]

Первинні відстійники застосовуються для виділення зі стічних вод завислих речовин, які під дією гравітаційних сил осідають на дно відстійника, або спливають на його поверхню. Для очищення стічних вод, що містять нафту і нафтопродукти, при концентраціях більше 100 мг/л застосовують нафтовловлювачі. Ці споруди являють собою прямокутні резервуари, у яких відбувається поділ нафти й води за рахунок різниці їх густин. Нафта й нафтопродукти піднімаються на поверхню, збираються й віддаляються з нафтопасток на утилізацію.

Біологічне очищення – широко застосовуваний на практиці метод обробки побутових і виробничих стічних вод. У його основі лежить процес біологічного окислювання органічних сполук, що присутні в стічних водах. Біологічне окислювання здійснюється конгломерацією мікроорганізмів, що включають безліч різних бактерій, найпростіших і ряд більш високоорганізованих організмів – водоростей, грибів і т.д., зв'язаних між собою в єдиний комплекс складними взаємовідносинами (метабіозу, симбіозу й антагонізму).

Біологічне очищення стічних вод може здійснюватися як у природних умовах (поля зрошення, поля фільтрації, біологічні ставки), так і у спеціальних спорудах (аеротенки, біофільтри). Штучне культивування мікроорганізмів у спеціально створених для них сприятливих зовнішніх умовах (склад живильного, середовища надлишок розчиненого кисню, температура) різко прискорює біологічне очищення стічних вод, хоча й вимагає додаткових витрат .

Хімічні та фізико-хімічні методи очищення відіграють значну роль при обробці виробничих стічних вод. Вони застосовуються як самостійні, так і в комплексі з механічними та біологічними методами. Нейтралізація застосовується для обробки виробничих стічних вод багатьох галузей промисловості, що містять луги та кислоти. Нейтралізація стічних вод здійснюється з метою попередження корозії матеріалів водовідвідних мереж і очисних споруд, порушення біохімічних процесів у біологічних окиснювачах і водоймах.[21]

Висновки до розділу 4

Наведені ГДК при розпиленні у повітрі сполук цирконію свідчать про високу токсичність цих речовин. В нашому випадку ці речовини використовуються у водних розчинах, тому використання набагато вищих концентрації цих речовин (0,03 моль/л) не призводить до негативних наслідків.

Доведено, що нині кожний мешканець Землі щоденно виробляє в середньому 2 - 4 кг відходів і сміття, а все населення земної кулі -8-16 млн. т/добу, або приблизно 3-6 млрд. т/рік. Передбачається, що в найближчий час тверді відходи і викиди від виробництва і споживання досягнуть 15 млрд, т/рік.

Відвали промислових відходів займають значні площі, які стають непридатними для використання, причому вони розміщені так нераціонально, що іноді становлять серйозну загрозу для населення.

Забруднення водних екосистем є більшою небезпекою, ніж забруднення атмосфери. Головним водним джерелом України є Дніпро. Водні ресурси його басейну становлять 80 % усіх водних ресурсів України. Середній багаторічний об'єм його стоку в гирлі дорівнює 53 км³. У маловодні роки він зменшується до 43,5 км³, а в дуже маловодні — до 30 км³. Дніпро забезпечує водою не тільки водоспоживачів у межах свого басейну, а і є головним, а інколи і єдиним джерелом водопостачання великих промислових центрів півдня і південного сходу України.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці – система законодавчих актів, а також передбачених і регламентуючих, соціально-економічних, організаційних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів, засобів і методів, спрямованих на забезпечення безпечних умов праці.[22-24]

Задача охорони праці: звести до мінімуму можливість захворювання працюючого з одночасним забезпеченням комфорту при максимальній продуктивності праці. Реальні виробничі умови характеризуються наявністю шкідливих і небезпечних виробничих чинників.

Охорона праці виявляє і вивчає можливі причини виробничих нещасних випадків, професійних захворювань, аварій, вибухів, пожеж і розробляє систему заходів і вимог з метою усунення цих причин і створення безпечних і сприятливих для людини умов праці. Тому охорона праці займає одне з провідних місць у налагодженні процесу виробництва.

У розділі “Охорона праці” проведений аналіз умов праці на робочому місці при проведенні обробки металу.

5.1 Аналіз умов праці

5.1.1 Організація робочого місця

Приміщення, у якому розташована камера сольового туману, знаходиться на першому поверсі. Площа кабінету складає 30 м². Робоче місце лаборанта складається з камери сольового туману і вимірювальної комірки. Робота лаборанта полягає в наступному:

- Підготовка зразків металу;
- приготування розчинів електролітів;
- проведення процедури визначення фізико-хімічних параметрів випробуваних зразків металу.

5.1.2 Мікроклімат виробничого приміщення

Для забезпечення нормованих значень мікроклімату, вмісту шкідливих речовин, іонного складу повітря приміщення для роботи на ПК повинні бути обладнані системами опалення, кондиціонування повітря або витяжної вентиляції. Мікроклімат виробничого приміщення складають наступні параметри: вологість, температура і швидкість руху повітря.[23,24]

Відносна вологість у виробничих приміщеннях залежить від кількості води, яка випаровується у приміщенні, метеорологічних умов поза приміщеннями і може регулюватися вентиляцією і кондиціонуванням повітря.

Температура повітря у виробничих умовах залежить від кількості тепловиділення джерелами тепла і людьми, які працюють, об'єму приміщень, повітрообміну, інтенсивності тепловіддачі через зовнішні стіни й огороження. Регулюючи ступінь тепловіддачі, можна підтримувати необхідну температуру повітря в приміщенні.

Швидкість руху повітря регулюється природною і штучною вентиляцією.

5.1.3 Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Шкідлива речовина – це речовина, яка у випадку порушення вимог безпеки при контакті з організмом людини може викликати виробничі травми, професійні захворювання чи відхилення в стані здоров'я, що виявляються сучасними методами як у процесі роботи, так і у віддалений термін життя сьогоденних і наступних поколінь.[23]

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини відповідно до ДСТУ 12.1.007-76 “ССБТ. Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки” розділяються на чотири класи небезпеки: надзвичайно небезпечні, особливо небезпечні, помірно небезпечні, малонебезпечні.

При виконанні роботи використовувались такі шкідливі речовини як комплекси цирконієвих сполук.

При роботі з цирконієвими сполуками для захисту шкіри рук використовуються рукавички.

Захист органів дихання від небезпечного пилю, який містить сполуки цирконію проводиться за допомогою протипилових 87респіраторів типу ШБ-1, Ф-46К.

Заходи попередження токсичної дії сполук цирконію:

- боротьба з пилоутворенням і пиловиділенням цирконію і його сполук;
- місцеві витяжні, щілинні відсоси від ванн для цирконієвої пасивації.

5.1.4 Освітлення

Одним з факторів, що визначають сприятливі умови праці, є раціональне освітлення робочої зони і робочих місць. При правильно розрахованому і встановленому освітленні виробничих приміщень, очі працюючого протягом тривалого часу зберігають здатність добре розрізняти предмети і знаряддя праці, не стомлюючись. Такі умови сприяють зниженню виробничого травматизму і професійного захворювання очей.[22,23]

Недостатнє освітлення робочих місць є однією з причин низької продуктивності праці. При недостатньому освітленні очі працюючого напружені. При цьому знижується темп роботи і погіршується загальний стан організму людини.

У кабінеті, який розглядається, існує як штучне так і природне освітлення. Природне освітлення є боковим і здійснюється через 2 світлових прорізи в стінах. Коефіцієнт природної освітленості у відповідності з ДБН В.2.5.-28-2006 нормується в залежності від точності виконаних робіт і становить не менше 1,3.

Що стосується штучного освітлення, то воно в розглянутому приміщенні хімічної лабораторії комбіноване і становить не менше 300 лк. Освітлення застосовується для створення оптимальних рівнів освітленості на робочих поверхнях завдяки одночасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

5.1.5 Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук

Шум, вібрація, ультра- і інфразвук відносяться до шкідливих виробничих факторів, які при тривалому впливі на працюючих можуть привести до важких професійних захворювань.[23]

Шум – безладне поєднання небажаних для людини звуків, які заважають трудовій діяльності чи відпочинку.

Вібрація – механічні коливання елементів конструкції, устаткування, машин споруджень, що поширюються в пружних середовищах і впливають на людину при поверхневому контакті.

Звук – хвильовий механічний рух частин пружного середовища з частотами коливань від 16 до 20000 Гц. Діапазон частот понад 20 кГц відповідає ультразвуку, а нижче 16 Гц – інфразвуку.

У хімічній лабораторії найбільш істотний вплив має шум. Припустимі норми виробничого шуму визначені ДСН 3.3.6.037-99 “Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.” У нього були внесені поправки на характер шуму (для тонального чи імпульсного – мінус 5 дБ), час доби (для денного часу – плюс 10 дБ), місце розташування об’єкта (для курортного району – мінус 5 дБ) і сумарний час впливу шуму 88а протязі півгодини (якщо шум діє тільки 18 – 56 % цього часу, то виправлення складає плюс 5 дБ; якщо 6 – 8 % - поправка плюс 10 дБ; якщо менш 6 % - поправка плюс 15 дБ). Рівень шуму в приміщенні не виходить за межі припустимих норм. Норма шуму становить не більше 60 дБ. Джерелами шуму є камера сольового туману, комп’ютер та периферійні пристрої.

5.2 Небезпека ураження електричним струмом

У процесі праці людина може випадково доторкатися до струмоведучих частин і через її тіло протікає електричний струм. Ступінь ураження струмом пов’язана з умовами і характером дотику. Значення струму, що протікає через людину, залежить від напруги мережі, режиму нейтралі, стану ізоляції

струмоведучих частин, ємності проводів щодо землі, шляху протікання струму при дотику та інших факторах.[22]

Електрична мережа в розглянутому приміщенні має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 220 Вт, частота струму – 50 Гц.

Усі приміщення у відношенні небезпеки ураження людей електричним струмом розділяються на три класи: з підвищеною небезпекою, особливо небезпечні, без підвищеної небезпеки.

До приміщень з підвищеною небезпекою відносяться приміщення, у яких є хоча б одна з наступних умов, що створює підвищену небезпеку ураження людини електричним струмом: вогкість чи струмопровідний пил, струмопровідні підлоги, висока температура, можливість одночасного дотику людини до приладів, які мають з'єднання з металевими корпусами електроустаткування (комп'ютер, принтер, камера сольового туману).[22,23]

До особливо небезпечних приміщень відносяться приміщення з наявністю однієї з наступних умов, що створюють особливу небезпеку: особлива вогкість, хімічно активне чи органічне середовище, одночасно дві чи більш умови підвищеної небезпеки.

До приміщень без підвищеної небезпеки відносяться приміщення, у яких відсутні умови, що створюють підвищену чи особливу небезпеку. Розглянуте приміщення відноситься до даного типу.

5.3 Електробезпека

Електробезпека – система організаційних і технічних заходів і засобів, що забезпечують захист людей від шкідливого і небезпечного впливу електричного струму, електричної дуги, електромагнітного поля чи статичної електрики.

Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях.

1) Про всі несправності в роботі обладнання та аварійних ситуаціях необхідно повідомляти безпосередньому керівнику.[22]

- 2) При виявленні обриву дротів живлення, порушення цілості ізоляції, несправності заземлення й інших ушкоджень електроустаткування, появі запаху гарі, сторонніх звуків у роботі обладнання і тестових сигналів, що свідчать про його несправність, негайно припинити роботу і відключити живлення.
- 3) При ураженні працівника електричним струмом слід вжити заходів щодо його звільнення від дії струму шляхом відключення електроживлення і до прибуття лікаря надати потерпілому першу медичну допомогу.
- 4) У випадку спалаху обладнання відключити живлення, повідомити в пожежну охорону та керівнику, після чого приступити до гасіння пожежі наявними засобами.

5.4 Розрахункова частина

Для безпечної роботи з камерою сольового туману необхідно мати захисне заземлення. Мета захисного заземлення – зменшити до мінімального значення напругу доторкання між корпусом приладу та землею. Ця напруга може з'явитися в разі пошкодження або пробивання ізоляції струмоведучих елементів. Зокрема, захисне заземлення виконують для електроустановок, що знаходяться в приміщеннях з підвищеною небезпекою, особливо небезпечних, і в зовнішніх при номінальному значенні напруги вищому 42 В змінного струму і вищого 110 В постійного струму.

Штучне заземлення виконують з вертикальних та горизонтальних заземлювачів. Для вертикальних заземлювачів використовують сталеві прутки довжиною 2,5 – 3 м, для горизонтальних заземлювачів використовують смугову сталь та пруток. При розрахунку визначають кількість вертикальних заземлювачів, довжину з'єднувальної смуги, та розташування цих елементів. Відповідно до ПУЕ-86 і вимог ГОСТ 12.1.030-81 для приладів, що живляться напругою менше 1000 В з малим струмом замикання на землю (не більше 5А) опір пристрою заземлення має бути не більше $r_3 = 4 \text{ Ом}$. [22]

Питомий опір ґрунту є найважливішим параметром, який впливає на опір заземлювача. Питомий опір ґрунту залежить від його складу, вологості та пори

року. Для розрахунку прийнято питомий опір ґрунту $\rho = 100 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Опір одиночного вертикального заземлювача у вигляді стержня:

$$R_{cm} = 0,366 \frac{\rho}{l} \left(\lg \frac{2l}{d} + \frac{1}{2} \lg \frac{4H+l}{4H-l} \right), \quad (4.5)$$

де ρ – питомий опір ґрунту, $\text{Ом}\cdot\text{м}$; d – діаметр стержня, м; H – відстань від поверхні землі до половини довжини стержня, м; l – довжина стержня.

Для вертикального заземлювача вибрано трубу з такими розмірами:

- 1) довжина $l = 3 \text{ м}$;
- 2) діаметр $d = 0,05 \text{ м}$;
- 3) товщина стінки $t = 0,004 \text{ м}$.

Глибина закладення труби $H = 0,8 \text{ м}$. Вертикальні заземлювачі розташовані в ряд на відстані між ними $a = 3 \text{ м}$.

Для таких початкових даних опір одиночного вертикального заземлювача:

$$R_{cm} = 0,366 \frac{100}{3} \left(\lg \frac{2 \cdot 3}{0,05} + \frac{1}{2} \lg \frac{4 \cdot 0,8 + 3}{4 \cdot 0,8 - 3} \right) = 34,4 \text{ Ом}. \quad (4.6)$$

Для розрахунку групового контурного заземлювача визначають коефіцієнт використання одиночного заземлювача. Цей коефіцієнт залежить від кількості заземлювачів, відстані між ними в групі, форми і розмірів. Попередньо можна прийняти кількість заземлювачів $n = 20$. Відповідний коефіцієнти при $a/l = 1$ і заданої кількості заземлювачів має значення $\eta_{ст} = 0,50$.

Кількість заземлювачів в заземленні визначають за формулою:

$$n = \frac{R_{cm}}{r_3 \eta_{cm}}. \quad (4.7)$$

В такому разі:

$$n = \frac{R_{cm}}{r_3 \eta_{cm}} = \frac{34,4}{4 \cdot 0,5} = 17,2.$$

Таким чином, в заземлювачі має бути не менше 18 стержнів.

Тепер можна визначити довжину смуги, що з'єднує вертикальні стержні заземлювача:

$$L = a \cdot (n - 1) = 3 \cdot 17 = 51 \text{ м}.$$

В якості з'єднувальної смуги заземлювача використовується смугова сталь. Опір розтікання струму в землі від з'єднувальної смуги шириною 0,04 м, що закладена в землю на глибині $H = 0,8$ м, визначають за формулою:

$$R_{cm} = 0,366 \frac{\rho}{L} \lg \frac{2L^2}{bH}, \quad (4.8)$$

де b – ширина смуги.

Для сталюї смуги шириною $b = 0,04$ м та довжиною $L = 51$ м опір:

$$R_{cm} = 0,366 \frac{100}{51} \lg \frac{2 \cdot 51^2}{0,04 \cdot 0,8} = 3,74 \text{ Ом.}$$

Коефіцієнт використання смугового заземлювача $\eta_{cm} = 0,25$.

Опір всього заземлювача визначають за формулою:

$$R = \frac{R_{cm} R_{cm}}{R_{cm} \eta_{cm} + n R_{cm} \eta_{cm}}. \quad (4.9)$$

Після підстановки даних:

$$R = \frac{34,4 \cdot 3,74}{34,4 \cdot 0,25 + 18 \cdot 3,74 \cdot 0,5} = 3,04 \text{ Ом.}$$

Розраховане заземлення має опір менше $r_3 = 4$ Ом, що відповідає чинним нормам безпеки.

5.5 Пожежна безпека

Будівельними нормами і правилами проектування виробничих будинків і промислових підприємств “ОНТП 24-86” передбачається поділ будинків і споруджень по вогнестійкості на 5 ступенів. Ступінь вогнестійкості визначається межею вогнестійкості основних будівельних конструкцій, межами поширення вогню по цих конструкціях, а також відповідним їм групам займистості. Усі виробництва розділяються за вибухопожежною і пожежною безпекою на наступні категорії: А, Б, В, Г, Д.[24]

А - вибухопожежонебезпечні - категорія, у якій здійснюються технологічні процеси, пов'язані з виділенням палих газів.

Б - приміщення, де здійснюються технологічні процеси з використанням ЛЗР із температурою спалаху понад 28 °С, здатні утворювати вибухонебезпечні і пожежонебезпечні суміші при запаленні яких утворюється надлишковий розрахунковий тиск вибуху понад 5 кПа.

В - приміщення і будинки, де відбуваються технологічні процеси з використанням пальних і горючих рідин, твердих пальних речовин, які при взаємодії один з одним чи киснем повітря здатні тільки горіти. За умови, що ці речовини не відносяться ні до А, ні до Б.

Ця категорія – пожежонебезпечна.

Г - приміщення і будинки, де відбуваються технологічні процеси з використанням не горючих речовин і матеріалів у гарячому, розпеченому чи розплавленому стані.

Д - приміщення і будинки, де відбуваються технологічні процеси з використанням твердих не горючих речовин і матеріалів у холодному стані (механічна обробка металів).

Будівля де знаходиться хімічна лабораторія відноситься до В категорії.

Пожежна безпека об'єкту повинна забезпечуватися:

- системою запобігання пожежі;
- системою протипожежного захисту;
- організаційно-технічними заходами.

Пожежна та вибухова безпека – це стан об'єкту, при якому виключається виникнення пожежі і вибуху, а у випадку появи запобігається дія на людей небезпечних факторів пожежі і вибуху, а також забезпечується захист і збереження матеріальних цінностей. При роботі в приміщенні, де знаходяться комп'ютери, причинами виникнення пожежі можуть бути:

- 1) перевантаження проводів електричного ланцюга вище розрахованого, яке викликає нагрівання струмоведучих частин, загорання їх ізоляції, неякісне виконання з'єднань електричної проводки, коротке замикання. Усунення цих причин може бути досягнуте за рахунок підвищення відповідальності інженерно-технічних робітників та обслуговуючого персоналу;

- 2) можливість іскріння від неякісного контакту між корпусом камери сольового туману та приладами, які до нього приєднуються. Усунення цих причин можливе при посиленні контролю за суворим дотриманням правил розташування обладнання лабораторії;
- 3) необережне поводження з вогнем (паління та застосування відкритого вогню в заборонених місцях, залишення без нагляду електронагрівальних приладів та ін.).

Для усунення цих причин необхідно підвищувати виробничу дисципліну, встановлювати суворий протипожежний режим.

У приміщеннях встановлюються надійні засоби попереднього сповіщення небезпеки виникнення пожежі. Для цього на стелі лабораторії встановлюється декілька датчиків пожежної сигналізації.[24]

Приміщення, у яких розташовуються камера сольового туману, повинні бути оснащені системою автоматичної пожежної сигналізації з димовими пожежними сповіщувачами та переносними вуглекислотними вогнегасниками з розрахунку 2 шт. на кожні 20 м² площі приміщення з урахуванням гранично допустимих концентрацій вогнегасної речовини згідно СНіП 2.04.09-84.

У якості вогнегасних речовин можуть використовуватися: вода; повітряно-механічна і хімічна піна; інертні гази – азот, аргон; димові гази; вуглекислота; вогнегасні порошки – вуглекисла і двовуглекисла сода; кремній; пісок; хлориди лужних металів. У лабораторії вогнегасними засобами служать пісок і пінний вогнегасник.

Висновки до розділу 5

Отримані значення дозволяють нам судити про рівень безпеки даного приміщення відносно статичної електрики. Перевірка приміщення, в якому виконувались досліди, показала, що за кількістю заземлювачів дане приміщення не відповідає розрахунковим нормам. Але враховуючи масштаб виконуваних робіт, можна сказати, що даний рівень заземлення є цілком прийнятним.

ВИСНОВКИ

1. Oxsilan - це тонкоплівкова технологія підготовки поверхні металу перед фарбуванням на основі функціональних кремнійорганічних полімерах та цирконієвих сполук в присутності поверхнево-активних речовин. Порівняно з широко розповсюдженою і добре відомою технологією нанесення шару фосфатів цинку і нікелю, новий спосіб обробки поверхні сталі досить простий в застосуванні, дозволяє отримувати високу якість покриття і при цьому є екологічно чистою технологією.

2. Одним з найголовніших етапів підготовки поверхні сталі перед порошковим фарбуванням є очистка поверхні від неорганічних та фізичних забруднень, які в подальшому можуть погіршити зчеплення розплаву фарби з основною поверхнею сталі при формуванні лакофарбового покриття.

3. Завдяки присутності поверхнево-активних речовин в розчині для хімічного методу нанесення цирконієвих сполук на поверхню сталі, відбувається повне змочування поверхні металу який обробляється. Це призводить до збільшення густоти контакту шару з цирконієвих сполук з лакофарбовим покриттям, що підвищує силу міжшарової адгезії.

4. В результаті реакції функціональних груп гідроксисиланів з компонентами лакофарбового покриття утворюється міцний зв'язок шару Oxsilan з полімерним шаром ЛФП. Що підтверджується визначенням адгезії покриттів до поверхні металу методом решітчастих надрізів.

5. Встановлено адгезійні та антикорозійні властивості лакофарбових покриттів нанесених на зразки сталі 08КП з цирконієвими захисними плівками, значно посилюється порівняно з традиційним процесом трьохкатіонного цинкового фосфатування.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. http://kznh.kpi.ua/images/05122017/Koroziya_metaliv.pdf
2. Теоритическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1984. - 519с., ил.
3. Антропов Л. И., Федорова Т. П., Гарина Т. Д., Уварова Р. А., Теоретическая электрохимия, уч. изд. для вузов и техникумов, Москва, 1965, 500с.
4. http://kznh.kpi.ua/images/05122017/Koroziya_metaliv.pdf
5. М.Г. Иванов, А.В. Нечаев, Свойства металлов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург 2014, 168с.
6. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/160117/1499009>
7. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов—М.: АН СССР, 1959- 592 с.
8. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Т 1, кн.2—М.: Metallurgia, 1991 – 462 с.
9. https://www.flamax.ru/upload/resize_cache/medialibrary/%D0%98%D0%A1%D0%9E%204628.pdf
10. <https://swtechnology.ru/wp-content/uploads/2017/11/2409-2007-Kraski-i-laki.-Ispyitanie-metodom-reshetchatogo-nadreza.pdf>
11. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/51942/8aee0fac348b4d54bcc53ea1a4da30a4/ISO-4628-8-2012.pdf>
12. <http://anytech.narod.ru/chem-plating.htm>
13. <http://www.krov-teh.ru/wp-content/uploads/2015/04/Oxsilan-technology.pdf>
14. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Ю.И.Турского и И.В.Филиппова. -Л. : Химия, 1967.- 331 с.
15. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений. Сан Пин N4630-88. - М.:Мин-во здравоохранения СССР, 1988. - 69 с.
16. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - Киев : Наукова думка, 1978. - 176 с.

17. Грищенко А.С., Гущина Л.И. Методы очистки сточных вод от ПАВ. - М. : ЦНИИЭНЕФТЕХИМ, 1984. - 48 с.
18. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ - М : Химия, 1975. - 144 с.
19. Екологічне законодавство України: Зб. нормативних актів. – К.: Юрінком Інтер, 2001. – 294 с.
20. Екологія і закон: Екологічне законодавство України. У 2-х кн./Відповід. редактор В.І.Андрейцев.-К.: Юрінком Інтер, 1997.– кн. I. – 704 с., кн. 2. – 576 с.
21. Фелленберг Г.// Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
22. Гажаман В.І. // Електробезпека на виробництві. – Київ, 1998р.
23. Грантенборг І.М.; Коршун М.М. Чабанова О.В. // Гігієна праці та виробнича санаторія. – Київ 1997р.
24. Реєстр НПАОП – Нормативні акти з охорони праці: <http://www.dnopr.com.ua/>
25. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. - Одеса : Астропринт, 1997. -140 с.
26. Себба Ф. Ионная флотация. - М. : Металлургия, 1965. - 170 с.
27. Колоїдна хімія: підручник /М. О.Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О.М. Глазкова, О. В. Лебідь; за ред. Проф. М. О. Мчедлова-Петросяна -2-ге вид., випр. I доп. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012.- 29-32с.
28. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студентів вищих навч. закладів: У 2-х ч.- Ч.І / О.М.Степаненко, Л.Г.Рейтер, В.М.Ледовських, С.В.Іванов.- К.: Пед. преса, 2002.- 520 с.: іл.
29. Колоидная химия: Учеб. для ун-тов и хим.-технол. вузов/ Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 1992. – 48с.
30. Полимеры и коллоидные системы: Учебное пособие / В. Ю. Конюхов, С.Н. Чвалун, Б.А. Сорокин - М: МГУП, 1999.
31. Химия: Учеб. пособие для машиностроит. спец. вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986.-211с.

32. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение/ Абрамзон А. А.- 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 7 с.
33. Конькова А.В. Поверхностное натяжение: руководство к лабораторной работе.- Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2010.- 6-7 с.
34. <https://studfiles.net/preview/7006722/page:2/>
35. Ф. Н. Неволин. Химия и технология синтетических моющих средств, М., изд. “Пищевая промышленность”. 1964; Ю. Т. Лившиц, Г.Ф. Борисович, Л.Б. Дымшиц. Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, №4, 438 (1966)
36. Паушкин Я.М. Нефтехимический синтез в промышленности. — М.: Наука, 1966. — 257 с
37. <http://www.chemicals-el.ru/chemicals-5275-1.html>
38. Паушкин Я.М. Нефтехимический синтез в промышленности. — М.: Наука, 1966. — 258 с
39. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов.- М.: Химия, 1982.- 400с., ил.
40. <http://www.chemicals-el.ru/chemicals-5272-1.html>
41. Химия. Пособие-репетитор. Ростов-на Дону. Издательство Х 39 “Феникс”, 1996, 736 с.
42. Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие/ П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2007. – 116 с.
43. технология нефтехимического синтеза: Учеб. для вузов.- 2-е изд., перераб.- М.: Химия, 1985.- 608с., илл.
44. Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии, лекция по коллоидной химии, Воронеж 2011
45. Рахманкулов Д.Л., Кузнецов М. В., Гафаров Н. А. и др. Электрохимическая защита от коррозии в примерах и расчетах. Э46 Том 2. Уфа: Реактив, 2003. -160с.