

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Вятский государственный университет»

На правах рукописи

Земцова Екатерина Анатольевна

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАТОЧНЫХ
РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ Ф-4Д, СКФ-26, СКФ-
32 ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА**

03.02.08. Экология (химические науки)

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Хитрин Сергей Владимирович

Киров - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Фторполимеры.....	10
1.2 Экологические проблемы производства фторполимеров.....	24
1.3 Состояние охранной зоны водозабора г. Кирова.....	28
1.4 Отходы производства фторполимеров и их влияние на окружающую среду .	36
1.5 Способы переработки отходов производства фторполимеров	37
1.6 Выводы по аналитическому обзору	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	50
2.1 Объекты исследований	50
2.2 Методы исследований и биологического тестирования	50
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕКТОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	67
3.1 Изучение химических и физико-химических свойств жидких отходов производства фторполимеров	67
3.2 Изучение химических и физико-химических свойств твердых отходов производства фторированных углеродных материалов.....	74
3.3 Заключение по разделу	75
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	76
4.1 Влияние отходов производства фторполимеров на качественный и количественный состав р. Елховка.....	76
4.2 Токсикометрия отходов производства фторполимеров.....	77
4.2 Заключение по разделу	84

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	85
5.1 Получение композиционного электрохимического покрытия цинк- фторполимер из кислых электролитов.....	85
5.2 Получение композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер (фторуглеродный материал) из хлористо-аммонийных электролитов.....	91
5.3 Получение композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер из щелочных электролитов.....	116
5.4 Заключение по разделу	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
ВЫВОДЫ	129
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ А	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время большое внимание уделяется проблемам воздействия на окружающую среду отходов получения и применения фторсодержащих полимеров (ФП). ФП обладают рядом исключительных свойств и незаменимы во многих отраслях промышленности. Это приводит к повышению спроса на них и, как следствие, росту производства. Вследствие этого ежегодно увеличивается объем жидких и твердых отходов производства ФП. Тем не менее, деструкция данных отходов в природных условиях изучена мало. Предполагается, что она замедлена вследствие высокой химической и биологической стойкости последних.

По данным UNEP (2011, 2014), накопление в окружающей среде отходов производства полимеров и продуктов их распада, в частности, карбоновых перфторкислот, обладающих стойкой токсичностью и способностью к биоаккумуляции, приводит к значительному загрязнению водных объектов [1,2].

Одним из видов отходов, образующихся при производстве ФП в количестве до 10 м³ на 1 т готового продукта, являются маточные растворы (МР), содержащие от 0,5 до 4-5 % (масс.) ФП в виде дисперсной фазы. В настоящее время весь объем МР сбрасывается в водные объекты рыбохозяйственного и культурно-бытового назначения: р. Вятка, Воткинское водохранилище, р. Кама.

Отходы фторполимерного производства потенциально опасны для окружающей среды [3-6]. Изменение технологических операций с целью снижения количества образующихся, а также нахождение путей утилизации существующих отходов фторполимерного производства является важнейшей природоохранной задачей не только региона образования таких видов отходов, но и мира в целом.

Утилизация МР производства ФП является актуальной научно-технической задачей. Известно, что использование целевого ФП для получения КЭП металл-ФП улучшает технико-экономические характеристики ответственных изделий,

используемых в авиастроении, ракетно-космической, нефтяной, газовой и других высокотехнологичных отраслях [3-7]. В связи с этим представляет интерес использование МР в процессах получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе металла, что позволит снизить негативное воздействие отходов производства ФП на окружающую среду.

Степень разработанности исследования. Исследования по вопросам утилизации отходов производства ФП осуществлялись как отечественными, так и зарубежными учеными [3-6,8,9]. Большинство отходов, образующихся в процессах получения промежуточных и итоговых продуктов, не подвергались какому-либо обезвреживанию. В работах [10-11] указывается, что твердые отходы отправляются на полигоны, а жидкие – сливаются в водоемы без предварительной обработки. Разработано несколько путей утилизации твердых фторполимерных отходов (ФО). В работах [6,12-15] указывается, что наиболее распространенным методом переработки ФО является термическое разложение, результатом которого являются газообразные продукты, преобразуемые в дальнейшем в ультрадисперсные порошки. Как механическая, так и механоактивационная обработка твердых ФО приводит к образованию порошков различной дисперсности (100-900 нм). Механическая обработка осуществляется на струйных мельницах с предварительной обработкой отходов облучением или низкими температурами, механоактивационная – с использованием дезинтеграторов, а также методом лазерной абляции. Получаемые порошки используются в качестве компонентов различных смазок («Томфлон», «Форум», «Флуралит» и др.) [6,16].

Кроме того, существуют разработки по утилизации отработанных цинковых катализаторов, используемых в процессах получения трифторхлорэтилена (ТФХЭ), содержащего до 70 % цинка [10].

Жидкие отходы производства фторполимеров, образующиеся в процессе промывки реакторов, без предварительной обработки направляются в общий сток предприятий, так как считается, что они не несут экологической нагрузки на

окружающую среду. Исследования в области утилизации такого вида отходов практически не проводились. Существуют работы, в которых рассматривается вопрос применимости таких отходов в процессах получения композиционных химических и электрохимических покрытий [10,17-19].

Цель и задачи исследования. Целью данных исследований являлась оценка воздействия МР производств ФП на окружающую среду и минимизация их негативного влияния путем использования в качестве компонентов для получения КЭП цинк-ФП, цинк-ФУМ, цинк-ФП-ФУМ.

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1) изучение воздействия на окружающую среду отходов производства ФП, включающее токсикометрию МР синтеза ФП марок Ф-4Д, СКФ-26, СКФ-32 с использованием в качестве тест-организмов дафний *Daphnia magna* Straus, цианобактерий (ЦБ) *Nostoc paludosum* Kütz и высших растений (горчица белая, редис, подсолнечник);

2) исследование возможности утилизации МР синтеза ФП при получении КЭП цинк-ФП, цинк-ФП-ФУМ и КЭП цинк-ФУМ;

3) оценка влияния режимов и составов электролитов на эксплуатационные свойства КЭП цинк-ФП, цинк-ФУМ, цинк-ФП-ФУМ.

Научная новизна. Проведена оценка токсикологических характеристик МР, являющихся жидкими отходами производства ФП, определены и систематически исследованы их физико-химические свойства. Впервые в качестве способа утилизации МР ФП предложено их использование для получения КЭП цинк-ФП-ФУМ. Установлено, что МР, содержащие ФП и поверхностно-активные вещества (ПАВ), могут быть источниками фторполимерной дисперсной фазы в КЭП, растворителями компонентов электролитов-суспензий и стабилизаторами суспензии ФП в электролите, что позволяет получать КЭП с регулируемыми характеристиками. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена структура КЭП цинк-ФП-ФУМ. Проведены исследования коррозионной стойкости полученных образцов КЭП в агрессивной среде. Установлены

микротвердостные характеристики КЭП и внутреннее напряжение, возникающее в покрытиях. Потенциостатическим методом изучена кинетика электродных процессов получения КЭП из электролитов различного состава. Проведены исследования рассеивающей способности электролитов в зависимости от состава электролитов-суспензий.

Теоретическая и практическая значимость работы. С использованием МР процессов синтеза ФП получены КЭП, обладающие специфическими свойствами, такими, как повышенная коррозионная стойкость и повышенная микротвердость.

Разработан процесс получения КЭП. Предложен способ очистки образующихся сточных вод.

Методология и методы исследования. Методология проводимых исследований заключалась в определении состава, физико-химических характеристик отходов производства фторполимеров и оценке их влияния на окружающую среду; установлении оптимальных составов электролитов получения композиций, изучении свойств электролитов и характеристик получаемых покрытий. Исследования проводились с использованием стандартизированных методик.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал во всех этапах проведения работы, включая постановку цели, задач исследования, планирование и выполнение экспериментов по утилизации отходов, а также определению их экологической опасности, интерпретации полученных результатов и формулировке выводов. Подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Соответствие паспорту научной специальности. Научные положения диссертации соответствуют шифру специальности 03.02.08 – Экология. Результаты проведенных научных изысканий соответствуют области исследования специальности прикладная экология.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические характеристики МР производства ФП марок Ф-4Д, СКФ-26, СКФ-32 с приведением оценки их влияния на представителей живых организмов различных систематических групп.
2. Способ получения КЭП цинк-ФП-ФУМ с использованием в качестве электролита и источника дисперсной фазы МР, суспензий ФП и вторичных продуктов фторирования ФУМ с возможностью эффективного регулирования состава и эксплуатационных характеристик.

Степень достоверности и апробации результатов подтверждается параллельным применением различных методов исследований. Использованы современные методы ГХ-МС, СЭМ, потенциостатических исследований. Для идентификации веществ использовали библиотеки масс-спектров, включающие более 120000 соединений. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием вычислительной техники.

Результаты работы доложены и обсуждались: на молодежной научной школе – конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2010), Всероссийской НТК «Общество – наука – инновации» (Киров, 2010, 2011, 2012, 2013), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Международной НСК «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012), Всероссийской научной молодежной школе – конференции «Химия под знаком «СИГМА» (Омск, 2012), Всероссийской НПК «Общество, наука, инновации» (Киров, 2015), II Международной научно-практической конференции – конкурсе по всем наукам «Мировое научное знание третьего тысячелетия» (Казань, 2015), V Международной конференции – школе по химической технологии (Волгоград, 2016).

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 13 сообщений в отечественных и зарубежных журналах, сборниках докладов на научно-технических конференциях и съездах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 151 листе машинописного текста, содержит 35 таблиц, 41 рисунок, состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, заключения, выводов и приложений. Список литературы включает 130 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В аналитическом обзоре рассмотрены экологические проблемы производств ФП, связанные с образованием и воздействием отходов на окружающую среду и здоровье человека. Описаны существующие способы переработки отходов ФП, проведен анализ их преимуществ и недостатков. Показаны возможные пути использования указанных отходов в различных областях промышленности.

Сформулированы основные направления исследований.

В методологической части приведены сведения об объектах исследований, описаны методы испытаний и анализа полученных систем.

В экспериментальной части приведены результаты исследований и их обсуждение. Часть поделена на 3 главы.

В первой главе представлены исследования состава и физико-химических свойств МР производства ФП, а также отходов ФУМ с оценкой возможности их использования в процессах получения КЭП.

Во второй главе приводятся результаты изучения токсикометрических характеристик отходов производства ФП.

В третьей главе показаны результаты исследований влияния отходов производства ФП и ФУМ на процессы получения КЭП на основе цинка.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Фторполимеры

Фторопласты – общая группа синтетических термопластичных полимеров, принадлежащие к классу фторолефинов. Фторполимеры – уникальная группа полимеров, обладающих оптимальными физико-химическими свойствами, наиболее ценными для конструкционных материалов. Высокая химическая стойкость, изоляционные свойства, низкие значения коэффициентов трения и, кроме того, значительная термо- и морозостойкость обуславливают их применение в таких отраслях современной промышленности, как атомная, авиационная, космическая, судостроительная, электротехническая, химическая и др. [20]. Фторполимеры становятся незаменимым материалов и в медицине, где их применение обусловлено высокой химической стойкостью, биологической инертностью, а также биосовместимостью и биорезистентностью [21, 22]. Современный рынок фторполимеров представлен достаточно большим рядом продуктов. Это и простые фторполимеры (фторопласты, фторопластовые суспензии), и специальные фторполимеры (фторкаучуки и плавкие фторполимеры, эластомеры, термопластичные фторопласты), а также большой ассортимент изделий из них. В России одним из крупнейших производителей фторполимерной продукции, изготавливающим более 80 % продукции внутреннего рынка, является ОАО «ГалоПолимер», в состав которого входят предприятия ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» и ОАО «ГалоПолимер Пермь». При этом порядка 70 % продукции, а также специальные марки фторкаучуков, фторопластовых суспензий, фторированных жидкостей и смазок производится ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» [23].

Кроме фторполимеров и изделий на их основе, ОАО «ГалоПолимер» выпускает фторированные углеродные материалы (ФУМ), которые широко

используются в виде смазок, загустителей смазочных композиций, компонентов защитных лакокрасочных покрытий и т.д. [24].

В работе [6] указывается, что разработка и реализация перспективных направлений в области получения фторполимеров отводится малым инновационным фирмам, создающихся на базе больших крупных предприятий или научных институтов. В настоящее время такие малые предприятия производят фторполимерные ультрадисперсные порошки, получаемые различными способами, в т.ч. с использованием отходов производства политетрафторэтилена («Форум» — Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток: «Томфлон», г. Томск; «Флуrolит», г. Москва).

Наибольшая доля потребляемых на российском рынке фторполимеров (более 40 %), расходуется на антифрикционные, антиадгезионные, антикоррозионные, антипригарные электроизоляционные и другие покрытия. Данные покрытия могут наноситься порошковым напылением, а также с использованием лаков, органических и водных суспензий.

Наиболее востребованными продуктами производства ФП являются фторопластовые суспензии (Ф-4Д, Ф-4ДВ и Ф-40Д), используемые для получения антифрикционных покрытий и пропиток для различных материалов; сами фторопласты и изделия из них, нашедшие применения как в быту, так и в промышленности, а также фторкаучуки (СКФ-26 и СКФ-32) [23].

Более 70 % производимого в мире фторкаучука используется, в основном, в автомобильной промышленности. Мировой рынок фторкаучука достигает двадцати тысяч тонн продукции в год. Ежегодно он увеличивается в среднем на 5 %. Более 55 % рынка приходится на двойные каучуки (сополимеры винилиденфторида (ВДФ) с гексафторпропиленом (ГФП) или трифторхлорэтиленом (ТФХЭ)), выпускаемые в виде крошки, гранул и латексов. Так называемые трехкомпонентные каучуки, представляющие из себя сополимеры ВДФ, ГФП и ТФХЭ, составляют порядка 30 %. Доля потребления остальных выпускаемых в мире фторкаучуков не превышает 15 % [25].

Политетрафторэтилен. Основная доля производства фторполимеров приходится на политетрафторэтилен (ПТФЭ) (60-80 %) [6].

Исходным фторполимером является ПТФЭ или фторопласт-4. Он впервые был синтезирован американским химиком Роем Планкеттом в 1938 году. ПТФЭ – это синтетический полимер, не имеющий аналогов в природе. В отличие от большинства синтетических материалов и благородных металлов, не подвергается воздействию щелочей и кислот, разрушается только под действием расплавов щелочных металлов, фтора или трифторида хлора [26].

С 50-60-х годов двадцатого века, благодаря набору уникальных эксплуатационных характеристик, изделия из политетрафторэтилена стали незаменимыми во многих отраслях промышленности и народного хозяйства [27-29].

ПТФЭ имеет следующую структурную формулу:



Вплоть до 150 °С молекула ПТФЭ характеризуется спиралевидной конформацией, внешний слой которой полностью фторирован, что определяет механическую и химическую стойкость полимера [30, 31].

Благодаря своему строению, обусловленному закрученностью углеродной цепи и малой длиной ковалентной связи углерод – фтор (1,39 Å), ПТФЭ проявляет повышенную химическую стойкость и биологическую инертность. Можно отметить, что в условиях низких температур, благодаря уникальной стержнеобразной конфигурации молекул ПТФЭ, материалы характеризуются хладотекучестью и высокой пластичностью [31].

ПТФЭ является термоустойчивым полимером. ПТФЭ не подвергается термоокислительной деструкции даже при температуре в 230 °С. Установлено, что в вакууме при температурах до 405 °С степень разложения ПТФЭ достаточно низкая. Температура плавления ПТФЭ составляет 327 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит резкий скачок в скорости разложения

молекул ПТФЭ, в результате чего при достижении температуры в 500 °С наблюдается полный распад ПТФЭ до чистого тетрафторэтилена (ТФЭ). Дальнейшее увеличение температуры, как и давления, приводит, первоначально, к димеризации ТФЭ, а затем к выделению гексафторпропилена (ГФП) и перфторизобутилена [31], являющегося высокотоксичным газом. [32].

Одной из главных особенностей изделий из ПТФЭ является возможность их эксплуатации в агрессивных средах в достаточно больших температурных интервалах (от -269 °С до 260 °С) [31]. ПТФЭ разрушается только при воздействии на него щелочных металлов в расплавленном состоянии, трехфтористого хлора или в присутствии газообразного фтора. При этом, деструкция идет только в условиях значительного повышения температуры и давления.

Несмотря на высокую химическую инертность, при температурах более 400 °С ПТФЭ способен вступать в реакции с некоторыми металлами: титан, алюминий, магний и др. Такое взаимодействие обусловлено тем, что образуются более выгодные энергетические структуры, прочность связи в которых превышает прочность связи углерод – фтор [31].

Следует отметить, что для молекул ПТФЭ характерна незначительная стойкость к ионизирующему излучению. Излучение в небольших дозах приводит к небольшому механическому упрочнению образцов, которая снижается по мере увеличения объемов излучения. Радиационное воздействие вызывает разрыв цепи молекулы молекул ПТФЭ, что приводит к уменьшению молекулярной массы и, как следствие, к увеличению плотности [31, 33].

Среди уникальных свойств, характерных для ПТФЭ, следует отметить его высокую адгезию к различным веществам, очень низкий коэффициент трения и смачиваемость. [31].

Для ПТФЭ характерна высокая гидрофобность а также низкая смачиваемость поверхности в отношении органических растворителей. Также, как и смачиваемость, коэффициент трения ПТФЭ в температурном интервале от 20 °С

до 327 °С очень низок и не превышает 0,05. Повышение температуры до 327 °С приводит к значительному увеличению коэффициента трения [31].

Еще одним свойством, обуславливающим широкое распространение ПТФЭ, является низкая электропроводность среди всех известных изоляционных материалов [31].

Фторполимеры можно получить с помощью реакций полимеризации мономеров из МР. Помимо водного раствора мономера, в состав МР входят специальные добавки, такие как инициаторы полимеризации, поверхностно-активные вещества, используемых для придания гидрофильности полимеру, стабилизаторы дисперсии [31].

Технологию получения ПТФЭ в России можно разделить на две стадии: первая стадия – получение фторсодержащего мономера – ТФЭ или из хлороформа в присутствии катализатора, или пиролизом хлордифторметана. На второй стадии осуществляют полимеризацию тетрафторэтилена [34-36].

Фторопласт-4Д, являющийся тонкодисперсной модификацией ПТФЭ, образуется в результате полимеризации ТФЭ.

Полимеризацию, а в случае получения других фторопластов – сополимеризацию, можно проводить как суспензионным методам, так и эмульсионным [31].

Суспензионную полимеризации мономеров называют «гранульной полимеризацией». Необходимыми условиями осуществления полимеризации являются температура до 80 °С и давление порядка 3,5 МПа [30,37]. Характерной особенностью процесса суспензионной полимеризации является диспергация мономера в виде капель размером от 10^{-5} до 10^{-1} см [38]. В отличие от эмульсионной полимеризации, суспензионную полимеризацию осуществляют с помощью радикальных инициаторов, растворимых в мономере ((NH₄)₂S₂O₈, гидроперекиси, диалкильные и диацильные перекиси, различные окислительные системы, металлы, активированные фтором) [30]. В работе [37] указывается, что

результатом такой полимеризации является мелкодисперсный гранулированный фторполимер, что позволяет получать более качественные изделия.

Гидрофильность полимера в методе суспензионной полимеризации объясняется наличием перфтороксикетонов. ПТФЭ может быть получен в условиях достаточно низких температур в среде карбоновых кислот, таких как муравьиная, уксусная, а также некоторых минеральных. Данный метод позволяет получать низкомолекулярные марки ПТФЭ [30]. Тонкодисперсный ПТФЭ можно получить при введении перфторэмульгаторов, таких, как перфторнонаноат аммония [39], перфторкислоты и их смеси [40]. Полученный в результате суспензионной полимеризации ПТФЭ, вследствие высокой вязкости расплава, перерабатывается специальными методами [30]. В следствии этого, условия полимеризации могут варьироваться достаточно широко (давление и температуру), не придерживаясь строго определенных параметров [41].

Для метода суспензионной полимеризации, так же, как и для эмульсионной, характерен существенный недостаток, заключающимся в необходимости отмывания образовавшихся гранул фторполимера от стабилизаторов суспензии [37].

Реакторы для суспензионной полимеризации обычно изготавливают из нержавеющей стали. Для перемешивания реакционных смесей используют мешалки якорного типа. Корпус реакторов оснащен рубашкой для нагрева и охлаждения. Реактор предварительно заполняют азотом. Далее водятся вода и персульфат. Перед подачей мономера в реакционную зону, проводят предварительное вакуумирование. Далее, при постоянном перемешивании, поднимают температуру и давление до заданного уровня. Данная технология позволяет получить фторполимер при температурах не выше 80 °С с выходом до 86 %. Дальнейшая отгонка непрореагировавшего мономера осуществляется азотом [39].

В результате суспензионного метода удастся получить фторполимер в виде рыхлых гранул диаметр которых не превышает 6 мм. Гранулы пористые, но, в

следствии несмачиваемости, всплывают к поверхности воды. Для того, чтобы гранулы можно было перерабатывать, проводят их измельчение в воде до порошкообразного состояния с последующей сушкой. ПТФЭ, полученный суспензионной полимеризации, это порошок с размером частиц до 500 мкм, насыпной плотностью от 0,2 до 0,8 г/см³ и удельной поверхностью, не превышающей 4 м²/г. Мелкодисперсные порошки с размером частиц до 50 мкм получают измельчением обычного порошка на специальных мельницах с последующей грануляцией для придания сыпучести [31].

Эмульсионная полимеризация осуществляется в водной среде. Мономер с низкой растворимостью в воде вводят в количестве до 60 об. %. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно-активные вещества ПАВ (олеаты, пальмитаты, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). Полимеризацию обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными соединениями. К преимуществам данного метода полимеризации следует отнести легкость теплоотвода. Недостатки метода заключаются в основном в дополнительных затратах на операциях, связанных с очисткой конечного продукта от эмульгатора [31,41,42].

Температура полимеризации варьируется от 30 до 90 °С, давление от 0,8 до 35 МПа. Такой разброс температур и давлений объясняется типом используемого инициатора (персульфат аммония, перекись янтарной кислоты, перекись дисукцинила, перекись водорода). Обязательное условие полимеризации – использование фторированных диспергирующих агентов, так как в случае использования нефторированных агентов водород включается в реакции передачи цепи и ингибирования процесса. Значительное содержание эмульгатора в реакционной зоне может привести к образованию частиц полимера вытянутой формы, выделение которых затруднено. Таким образом, для исключения процесса коагуляции необходимо введение стабилизаторов эмульсии (октадекан, цетан, парафиновое масло, парафины, фторхлорсодержащие углеводороды и

перфторуглероды). В отличие от суспензионной полимеризации, эмульсионная остро реагирует на любые отклонения от заданных параметров процесса [31].

Как и в методе суспензионной полимеризации, дальнейшая переработка синтезированного фторполимера, сильно зависит от формы и размера получаемых частиц дисперсии. Наиболее оптимальной считается сферическая форма частиц. Молекулярная масса, а также форма частиц определяются условиями полимеризации. В условиях полимеризации возможно образование частиц как сферической, так и стержнеобразной форм [43]. Изменение формы частиц в основном осуществляется несколькими методами: введением катионов металлов (Zn^{2+}), использованием специальных эмульгаторов на основе окисей ГФП и ТФЭ, регулированием концентрации эмульгатора и ПАВ [43]. Для метода эмульсионной полимеризации характерно получение частиц, средний размер которых составляет 0,25 мкм [31]. При этом следует отметить, что в отличие от суспензионного метода полимеризации ТФЭ, удастся получить всего лишь от 15 до 40 % ПТФЭ в объеме дисперсии [31].

Полимеризация ТФЭ характеризуется значительным выделением тепла, что делает сам процесс взрывоопасным. Таким образом, в процессе полимеризации, необходимо постоянно осуществлять отвод тепла, иначе возможно термическое разложение как мономера, так и образующегося полимера, что может резко снизить качество конечного продукта. Хранение ТФЭ осуществляют в присутствии ингибитора полимеризации и в бескислородной среде [36].

Еще одним отличием эмульсионного метода полимеризации от суспензионного, это получение ПТФЭ с более низкой молекулярной массой ПТФЭ, что, в основном связано с более высокой температурой полимеризации и использованием специальных иницирующих систем [31].

Суспензия фторопласта-4Д это взвесь частиц полимера Ф-4Д с размером частиц ПТФЭ от 0,06 до 0,4 мкм. Суспензия, с помощью специальных добавок, стабилизирована в воде. Для улучшения смачиваемости, такая суспензия обычно

должна содержать 9-12 % ПАВ (от массы сухого полимера). Цвет суспензии от белого до светло-желтого. Массовая доля нелетучих веществ не менее 50 % [31].

Суспензия фторопласта Ф4Д широко используется, в основном при получении специальных самосмазывающихся покрытий, пропиток и свободных пленок. За счет уникальных свойств ПТФЭ, покрытия могут применяться как антифрикционные, антиадгезионные, антикоррозионные, электроизоляционные [44].

Сополимеры тетрафторэтилена и гексафторпропиленом. Структурная формула сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и гексафторпропилена (ГФП) представлена ниже:



Как и ПТФЭ, для сополимера ТФЭ с ГФП характерна кристаллическая структура. В зависимости от доли ГФП в общей структуре сополимера изменяются и свойства ФП. Так, при снижении ГФП уменьшается степень кристалличности сополимера, его температура плавления, а также способность к переходу в стеклообразное состояние в аморфной фазе. В отличие от ПТФЭ, сополимеры легче обрабатывать, что облегчает их дальнейшую переработку в специальные изделия. Все благодаря более низкой вязкости расплава сополимера. Так, для ПТФЭ вязкость расплава составляет 10^{10} Па·с, а для сополимера ТФЭ-ГФП – 10^3 - 10^4 Па·с [31].

Также сополимер ТФЭ-ГФП менее термостоек, чем ПТФЭ. В кислородсодержащей среде уже при температурах выше 380 °С происходит разложение ТФЭ-ГФП. Продуктами полного разложения являются отдельные мономеры ТФЭ и ГФП. В условиях более низких температур сополимер не подвергается термоокислительному воздействию [31].

Помимо термодеструкции сополимера ТФЭ-ГФП, возможна и радиационная деструкция, при условии облучения при температурах ниже 80 °С

или выше 320 °С. Ионизация ТФЭ-ГФП ультрафиолетовыми и γ -лучами при температурах в промежутке от 80 °С до 320 °С приводит к большему структурированию молекулы сополимера.

Также, как и ПТФЭ, сополимер ТФЭ-ГФП химически устойчив к действию большинства реагентов, за исключением расплава щелочных металлов, газообразного фтора при повышенной температуре и некоторых фторирующих агентов. При нагревании ТФЭ-ГФП легко сваривается с разными материалами, окрашивается в различные цвета пигментами на основе металлов [31].

Механические свойства и электропроводность сополимера ТФЭ-ГФП практически аналогичны таковым у ПТФЭ.

Свойства ФП определяет область его использования. Так, сополимер ТФЭ-ГФП используется для изготовления изоляционных материалов, применяемых в электротехнике. Благодаря химической инертности сополимер ТФЭ-ГФП используется для изготовления специальной химической посуды, тары и детали аппаратов. Область использования сополимера ТФЭ-ГФП не ограничивается химической и электротехническими областями. Он нашел свое применение и в машиностроительной, нефтяной, авиационной и многих других видах промышленности [31].

Одной из выпускаемых марок сополимера ТФЭ-ГФП является фторопласт Ф-4МД [31].

Сополимеризацию ФП можно проводить в массе, растворе или эмульсии, используя свободно-радикальные инициаторы или окислительно-восстановительные системы [45].

В работе [31] указано, что сополимеризацию ведут при невысоких температурах, достигающих 80 °С. Давление при этом не должно превышать 25-65 МПа. В реакционную зону вводится инициатор сополимеризации и перекись бистрихлорацетила, растворенная в трихлорметане. Использование фторидов тяжелых металлов (свинца, серебра) позволяет катализировать процесс сополимеризации в реакционной массе. При этом для успешной сополимеризации

необходимо соблюдение температурных условий (100-300 °С) и давления на уровне 200-1000 МПа.

Получение сополимеров ГФП-ТФЭ с высокой молекулярной массой протекает по свободно-радикальному механизму. Сополимер получают из газообразных мономеров в водной среде при 90-100 °С и давлении 3-5 МПа. В качестве инициатора полимеризации используется персульфат калия. Так же, как и ПТФЭ, полимеризацию можно вести эмульсионным методом при 95-138 °С и давлении 4 МПа. Инициатор сополимеризации - персульфат аммония или калия; диспергирующий агент - аммонийной соли фторированных карбоновых кислот: 9Н-гексадекафторнонановой или 8Н-тетрадекафтороктановой кислот. При этом, получают водную дисперсию сополимера ТФЭ-ГФП с концентрацией твердого сополимера в водной дисперсии до 18 % и средним размером частиц 0,1-0,25 мкм [31].

Большой доли ГФП в сополимере (до 20 %) удастся достичь при использовании в качестве инициаторов полимеризации фторированных надкислот. Использование ди(фторацил)перекисей в качестве инициаторов сополимеризации позволяет получить продукт с повышенной теплостойкостью. При этом вязкость таких сополимеров остается неизменной независимо от способа последующей переработки [31].

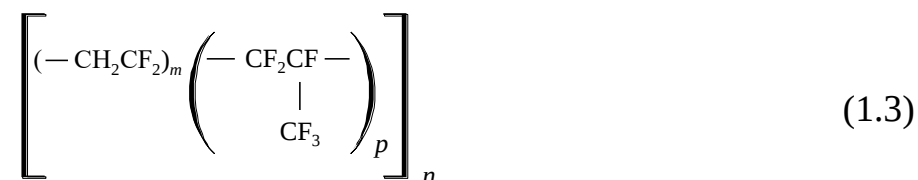
Суспензия фторопласта-4МД. Концентрированная суспензия Ф-4МД – подвижная жидкость от молочно-белого до светло-желтого цвета, имеющая, в отличие от Ф-4Д менее закрученную спиральную конформацию с небольшим количеством боковых групп CF_3 [29].

Отличается от суспензии Ф-4Д повышенной адгезией. Массовая доля сухого остатка в суспензии Ф-4МД составляет не менее 50 %, внешний вид пленочного покрытия после оплавления прозрачное и ровное, прочность пленки при разрыве 19,6 МПа, относительное удлинение пленки при разрыве не менее 250 % [31].

Суспензия фторопласта Ф-4М используется в производстве электроизоляционных материалов, таких как лакоткани, а также в производстве композиционных материалов (стеклопластики, антикоррозионные и антифрикционные композиты и покрытия) [31].

Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом. Промышленные сополимеры винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропилена (ГФП) в среднем содержат до 50 % ГФП. При более низком содержании ГФП сополимеры представляют собой эластичные пластики. При содержании ГФП в сополимере ВДФ-ГФП выше 16 % образуются каучукоподобные ФП[31].

Структурная формула сополимера ВДФ-ГФП представлена формулой 1.3:



В отличие от ПТФЭ и сополимера ТФЭ-ГФП сополимеры ВДФ-ГФП обладают более низкой степенью кристалличности. Структура таких сополимеров скорее имеет форму глобул. Действие высоких температур на сополимер ВДФ-ГФП приводит к образованию фибрилл. Сополимер ВДФ-ГФП является фторкаучуком [31].

Разложение сополимера ВДФ-ГФП происходит практически при той же температуре, что и у сополимера ТФЭ-ГФП. Температура разложения в вакууме составляет 389 °С, в среде кислорода - 375 °С. Содержание в сополимере ВДФ влияет на эластичность ФП, на прочностные характеристики. При увеличении доли ВДФ эти свойства улучшаются. Увеличение доли ВДФ также приводит к снижению эластичных свойств сополимера и снижению температуры перехода в стеклообразное состояние в аморфной фазе. Электропроводность аналогична ПТФЭ и сополимеру ТФЭ-ГФП и мало меняется от доли ВДФ в сополимере [31].

Также, как и в сополимеризации ТФЭ-ГФП, механизм реакции свободно-радикальный. В качестве иницирующих систем для процесса сополимеризации

ВДФ-ГФП используются органические перикиси и азосоединения. Инициирование процесса сополимеризации также возможно в условиях γ -излучения. В основном сополимер ВДФ-ГФП получают эмульсионным способом. Процесс проводят при 40-100 °С, давлении 1-3 МПа. В качестве эмульгаторов применяются соли перфторированных карбоновых кислот алифатического ряда [31].

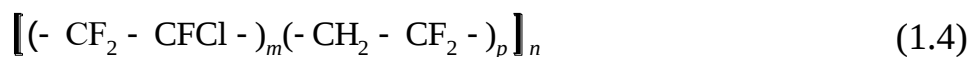
Сополимеризация ВДФ-ГФП также, как и сополимеризация ТФЭ-ГФП чувствительна к изменению условий протекания процесса. Поэтому для наибольшего выхода необходимо поддерживать необходимую температуру и давление, при этом рекомендуется непрерывная и обязательно раздельная подача мономеров. Сополимеры получают в виде водной эмульсии или крошки [31].

В нашей стране наиболее распространенной маркой сополимера ВДФ-ГФП является СКФ-26 [31].

Как и большинство ФП, сополимеры ВДФ с ГФП широко применяются в различных отраслях народного хозяйства и промышленного производства. Из сополимера ВДФ-ГФП изготавливают различные уплотнительные, герметичные и изоляционные материалы, а также химически инертную тару и оборудование [31].

Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом. Сополимеры трифторхлорэтилена (ТФХЭ) и ВДФ также относятся к фторкаучукам за счет высокой степени эластичности этих ФП [31].

Структурная формула сополимера ТФХЭ-ВДФ представлена формулой 1.4:



В случае, когда сополимер образован в большей степени одним из указанных гомополимеров, структура в основном кристаллическая. Изменение соотношения этих компонентов в молекуле сополимера приводит к снижению степени кристалличности с улучшением его эластичности [31].

Термостойкость сополимера ТФХЭ-ВДФ ниже, чем у ВДФ-ГФП. Так, разложение сополимера ТФХЭ-ВДФ в зависимости от соотношения основных компонентов, варьируется от 351-365 °С (в вакууме) и 336-349 °С (в среде кислорода). Увеличение в составе сополимера доли ВДФ приводит к смещению температуры разложения в большую сторону в вакууме и ее снижению при термодеструкции в кислородсодержащей среде. Такая закономерность объясняется тем, что пергалогенированные полимеры отличаются большей стойкостью к термоокислительной деструкции [31].

Как и большинство ФП стойкость сополимера ТФХЭ-ВДФ к радиационному излучению очень низка. При этом особенностью разложения молекул ТФХЭ-ВДФ в условиях радиационного облучения является то, что ТФХЭ в молекуле сополимера приводит к деструкции, а наличие ВДФ приводит к дальнейшему структурированию цепей полимера [31].

Как и условия деструкция, эксплуатационные свойства сополимера ТФХЭ-ВДФ значительно варьируются в зависимости от смещения равновесия дольного соотношения в сторону одного или другого гомополимера в составе молекулы сополимера [31].

Сополимеризация ТФХЭ-ВДФ протекает по свободно-радикальному механизму при достаточно большом разбросе температур (-20 до 20 °С), под действием γ -излучения и давления в 0,3-3,3 МПа. В качестве инициаторов сополимеризации выступают персульфат аммония (калия) в присутствии фторхлоркарбоновой кислоты или редокс-система: персульфат калия (аммония) - бисульфит натрия - сульфат железа. В отличие от синтеза сополимера ВДФ-ГФП наиболее распространен суспензионный способ получения фторкаучука. При этом если доля ТФХЭ составляет 70-75 % (мол.), то получают ФП по свойствам, близким к пластикам, а если доля ТФХЭ не превышает 25-50 % (мол.), то по свойствам сополимер близок к эластомерам. При варьировании температуры от 0 до 50 °С удастся получить сополимер различной молекулярной массы. Введение специальных регуляторов молекулярной массы, таких как хлороформ,

трифтортрихлорэтан или додецилмеркаптан также способствует изменению молекулярной массы сополимера. В качестве эмульгатора процесса выступают соли перфторкарбоновых кислот. Данная технология позволяет получить суспензию сополимера ТФХЭ-ВДФ с размером частиц от 0,05 до 1,0 мкм [31].

СКФ-32. В России наибольшее распространение получила марка сополимера ТФХЭ-ВДФ СКФ-32. Благодаря высокой термостойкости, высокой стойкости к термоокислительной деструкции, а также повышенной стойкости к воздействию большинства химических веществ, каучукоподобные сополимеры ТФХЭ-ВДФ нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Чаще всего из сополимера ТФХЭ-ВДФ изготавливают специальные уплотнительные элементы и клапаны, трубопроводы и различные материалы, использование которых предполагается в особо агрессивных средах [31].

1.2 Экологические проблемы производства фторполимеров

В России переработкой ФП и изделий из них занимается порядка 40 компаний. Несмотря на это, производственные мощности этих предприятий не справляются со все растущим потоком отходов производства и потребления фторполимерной продукции. По оценкам специалистов, производство изделий из фторопласта в России ежегодно увеличивается на 5-10 %. Благодаря уникальным свойства ФП основными потребителями фторполимерной отрасли являются химия (включая нефтехимию и агрохимию), машиностроение и электротехника, легкая и пищевая промышленности, медицина, сельское хозяйство и многие другие. [46].

ОАО «Галополимер» является крупнейшим производителем фторполимерной продукции на территории РФ. Доля поставок собственной продукции на мировой рынок доходит до 9%, а внутри страны – более 80%. ОАО «ГалоПолимер» единственной в России предприятие, занимающееся

производством специализированных фторполимеров, плавких фторопластов и фторкаучуков.

Холдинг ОАО «ГалоПолимер» состоит из трех предприятий:

- ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»;
- ОАО «ГалоПолимер Пермь»;
- ООО «ГалоПолимер Логистика» [23].

Ежегодно предприятие выпускает порядка 13 тыс. т ФП, при этом около 5% приходится на специальные ФП [46].

Территория предприятия по производству ФП ООО «ГалоПолимер» располагается в г. Кирово-Чепецке Кировской области. Непосредственно сами производственные мощности «ООО ГалоПолимер Кирово-Чепецк» сосредоточены в районе бывшего Кирово-Чепецкого химического комбината (КЧХК).

Предприятие было создано в 1938 году в составе министерства химической промышленности СССР. Первоначально предприятие специализировалось на производстве фосфора и его соединений. С 1942 года заводу присвоили имя «завод 752». В 1943 году на заводе была организовано производство карбида кальция. С 1949 года на заводе стал перерабатываться гексафторид урана с целью получения его изотопов [47]. С 1953 году на предприятии началась наработка легкого изотопа лития, используемого для создания термоядерного оружия [48].

Уже в 50-х годах двадцатого века на заводе начался выпуск фторорганических продуктов: фреона-22 и фреона-12, некоторых мономеров, смазок и жидкостей. На этот же период приходится освоение и наладка промышленного производства фторопласта-4. Начиная с 1960-х годов заводом стали выпускаться различные марки фторсополимеров и фторкаучуков, а также изделия на их основе. В 1966 году КЧХК освоил выпуск полного ассортимента фторполимерной продукции для нужд атомной, космической, авиационной, электротехнической, химической и других отраслей промышленности [49].

В 1966 года завод был переименован в «Кирово-Чепецкий химический завод».

С 1972 года в Кирово-Чепецке началось строительство нового комплекса по выпуску минеральных удобрений, целью которого было обеспечить сельскохозяйственные потребности Волго-Вятского региона и других областей Нечерноземья [44].

В 1978 году крупнейшие предприятия в г. Кирово-Чепецке были объединены в единой производственный комплекс «Кирово-Чепецкий химический комбинат», в составе которого вошли завод полимеров, завод минеральных удобрений и ремонтно-механический завод.

Преобразование КЧХК в акционерное общество произошло в 1994 году [35]. В 2003 году из состава КЧХК было выделено дочернее предприятие ООО «Завод полимеров КЧХК», а в 2005 году создано дочернее предприятие ООО «Завод минеральных удобрений КЧХК».

В 2008 году произошла передача всех акций ОАО «КЧХК» компании «Уралхим». Непрофильные для рынка минеральных удобрений активы (в частности, Завод полимеров КЧХК) были объединены в холдинг «ГалоПолимер» [23].

Благодаря многолетней истории осуществления производственной деятельности предприятия в годы, когда вопросам экологии не уделялось должного внимания, и в период, когда использование экологически безопасных технологий и процессов сдерживалось, возникли серьезные проблемы, связанные с утилизацией уже накопленных отходов. В настоящее время остро стоят вопросы загрязнения атмосферного воздуха, водных объектов, почв в городах Киров, Кирово-Чепецк, Слободской, «в которых сконцентрированы основные промышленные объекты, транспортные потоки, а также проживает более половины населения области» [50]. Несмотря на неудовлетворительное состояние природных объектов, можно отметить, что за последние несколько лет отсутствует тенденция по ухудшению состояния таких объектов, вследствие

применения экологизированных технологических операций и современных технологий по очистке и утилизации образующихся отходов.

Наибольшую экологическую опасность для природной среды региона представляет комплекс химических предприятий г. Кирово-Чепецка, специализирующийся на производстве фторполимеров, минеральных удобрений и другой химической продукции.

До шестидесятых годов сброс сточных вод осуществлялся без очистки на рельеф местности и в ближайшие водоемы. Позднее в течение нескольких десятилетий проводилась лишь нейтрализация кислых сточных вод со сбросом в отстойники или на рельеф. В 1956 году были созданы установки очистки сточных вод, с которых шламовые воды поступали в двухсекционное шламохранилище, а затем в реку. Отходы производства размещались вблизи завода на бытовых свалках, затем свалках Кирово-Чепецка. В 1968 году было создано трехсекционное шламохранилище на русле реки Елховки, а прежнее двухсекционное шламохранилище переоборудовано под твердые отходы [51].

С 1985 года функционирует хвостохранилище мела ЗМУ, с 1987 – полигон подземного захоронения сточных вод, не подлежащих дальнейшей очистке [51].

На промплощадках бывшего КЧХК заскладировано более 8 млн. тонн отходов, в том числе около 1 млн. токсичных (в т.ч. 409 тыс. тонн ртутьсодержащих) и 437 тыс. тонн радиоактивных [52].

В результате многолетнего функционирования комбината, произведенных выбросов в атмосферу, сброса сточных вод, захоронения токсичных и радиоактивных материалов и загрязненного оборудования сформировался крупный комплексный вторичный очаг загрязнения площадью порядка 25 км², который представляет собой наибольшую опасность в настоящее время [11].

1.3 Состояние охранной зоны водозабора г. Кирова

Промузел Кирово-Чепецкого химкомбината располагается в пойме р. Вятки в 18 км от г. Кирова и представляет собой систему химических и других предприятий и шламонакопителей (рисунок 1.1) [11].

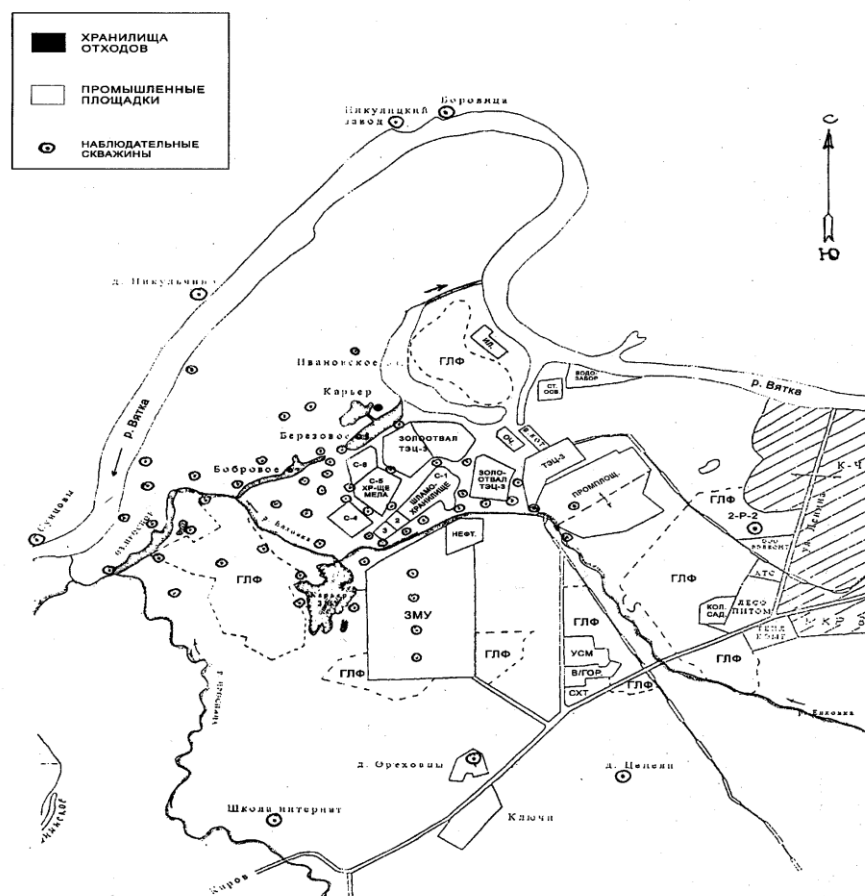


Рисунок 1.1 – Схема расположения промплощадок и шламонакопителей в пойме р. Вятка [11]

Непосредственный водовыпуск сточных вод ООО «ГалоПолимер» происходит в р. Елховка, являющейся притоком р. Большая Просница (рисунок 1.2). С 1949 года почти 40 лет река Елховка использовалась для сброса отходов производства Кирово-Чепецкого химического комбината, в том числе радиоактивных отходов производств гексафторида и тетрафторида урана.

Большая Просница (характерные загрязняющие вещества – железо и трудноокисляемые органические вещества по величине ХПК, повторяемость концентраций выше ПДК которых составила 85-100%, среднегодовые концентрации составили: трудноокисляемых органических веществ по величине ХПК – 2,0 ПДК, железа общего – 1,8 ПДК) [50].

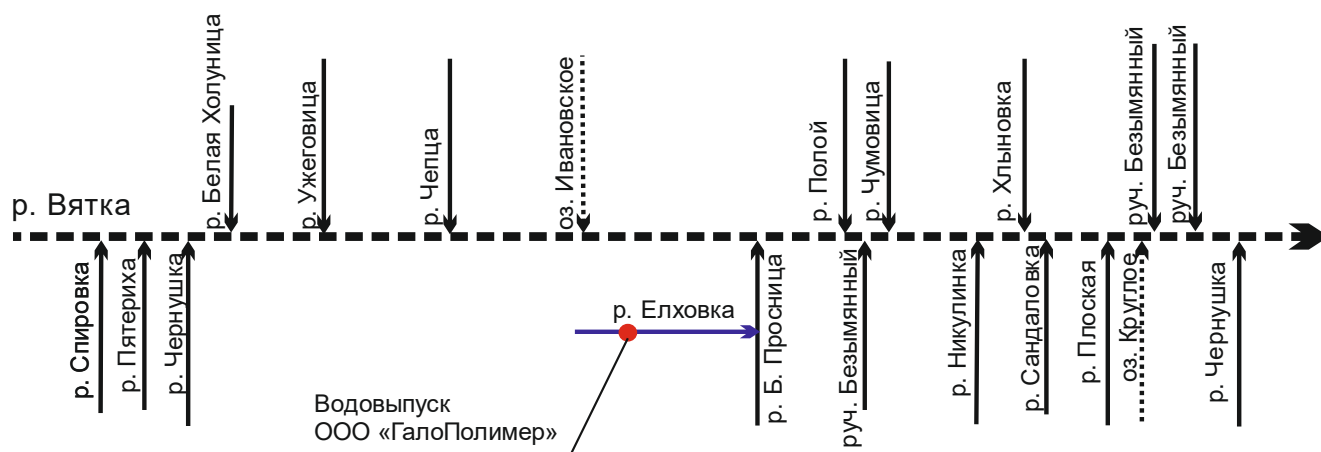


Рисунок 1.2 Линейная схема реки Вятка от г. Слободского до г. Кирова

р. Елховка является притоком второго порядка р. Вятка Кировской области, снабжающей население г. Кирова водой хозяйственно-бытового назначения. р. Елховка протекает в пределах черты г. Кирово-Чепецка и пересекает площадку ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» (рисунок 1.3) [11].



Рисунок 1.3 - Ситуационный план водопользования КЧХК [11]

ФП, отходы их производств и отработанных изделий из них представляют новый тип отходов, мало подверженных деструкции в природных условиях и их переработка является важнейшей производственной проблемой. Существуют жидкие и твердые отходы, которые не учтены в реестре отходов химических предприятий, поэтому сливаются в р. Вятку выше водозабора г. Кирова и складироваться на шламонакопители. Ущерб оценить затруднено из-за взаимного влияния всех отходов, поступающих в водные объекты, состояние которых вызывает особенную тревогу.

Данные социально-гигиенического мониторинга свидетельствуют о неудовлетворительном качестве поверхностных источников водоснабжения в Кировской области, обусловленном как антропогенным воздействием на водные объекты, так и природными факторами. Уже в истоках рек отмечается высокое природное содержание железа и повышенное содержание трудноокисляемых органических веществ. Одной из наиболее загрязнённых рек области по данным социально-гигиенического мониторинга является река Вятка [50,53].

Качество поверхностной воды в р. Вятка в большинстве створов соответствует 3й А классу качества «умеренно загрязнённые воды». При этом по результатам мониторинговых исследований по состоянию водных объектов на территории Кировской области наиболее загрязненными участками р. Вятка являются контрольные точки, находящиеся в г. Кирово-Чепецк (3й Б класс качества «очень загрязненные воды») [50].

Одним из факторов, приводящих к ухудшению качества воды на участке г. Кирово-Чепецка, являются сбросы загрязненных сточных вод предприятиями КЧХК и влияние объектов размещения отходов [50, 53].

Согласно отчету о выполнении работ Камского филиала ФГУП «РосНИИВХ» о гидрологической оценке состояния р. Елховка, уровень подземный вод в районе КЧХК близко подходит к поверхности земли [54].

В летнюю межень уровень грунтовых вод располагается на глубине 1,5-3,5 м, в болотистых понижениях приближается к дневной поверхности. Поток подземных вод направлен преимущественно в сторону реки Вятки в западном и северо-западном направлениях от объектов размещения отходов. Основная разгрузка грунтовых вод, включая подземные воды с территории захоронения отходов, происходит в пойменные озера и реку Елховку [54].

Степень загрязненности приемников сточных вод возрастает к месту выпуска сточных вод с производств комбината. Наблюдается превышение ПДКх.п. по сурьме, бром, аммонийному азоту и галогенорганическим соединениям [54].

Почва и грунт загрязнен нефтепродуктами, ртутью, наиболее опасно загрязнение радионуклидами [54].

Характерной особенностью р.Елховка является сложное сочетание естественных и антропогенных факторов в формировании ее гидрологического и гидрохимического режима [54].

Суммарный объем сточных вод, сбрасываемых предприятием, составляет $W_{ст.}=14,222$ млн.м³/год. Объем естественного стока р.Елховка составляет $W_p=7,4$ млн.м³ в год [54].

Река Елховка относится к типу рек с четко выраженным весенним половодьем, летне-осенними дождевыми паводками и длительной устойчивой зимней меженью. В питании реки преимущественное значение имеют снеговые воды [54].

Соотношение подземной и поверхностной составляющих стока существенно меняется по сезонам. Весной доля подземного стока невелика – в среднем 10-15% от суммарного стока за сезон [54].

Суммарный сток реки в период летне-осенней межени складывается на 50-60% из поверхностного и на 40-50% из подземного стока. Зимой река питается запасами подземных вод [54].

Общая площадь водосбора р. Елховки 51,8 км² (за вычетом площадей шламохранилищ и промышленной территории), площадь водосбора для фонового створа 30,2 км². Залесенность водосбора 17,8 и 15,7 км² соответственно. Заболоченность водосбора менее 1% [54].

Весеннее половодье на р. Елховка начинается обычно в конце марта и заканчивается в третьей декаде апреля. Средняя дата максимума половодья 19 апреля. При экстремально высоком половодье нижнее течение р. Елховка затапливается водами реки Вятка [54].

В зимний период р. Елховка выше выпуска №1 замерзает, а в нижнем течение реки ледостав не наблюдается в связи с отепляющими сбросами сточных вод. Выше фонового створа в зимний период ледостав наблюдается постоянно, толщина льда достигает 30 см и более [54].

Гидрохимический режим реки Елховки, как и любой другой реки, носит стохастический характер и определяется достаточно сложным сочетанием естественных и антропогенных факторов [54].

От истока до площадки КЧХК на р. Елховка по условиям расположена в менее освоенной части водосбора. Доля талых и дождевых вод в питании реки составляет около 70%, что обуславливает наличие характерных для данного района поверхностных вод – гидрокарбонатно-кальциевого состава [54].

В течение всего года концентрации здесь по большинству химических компонентов колеблются в достаточно небольших пределах. Существенные изменения начинают фиксироваться при прохождении волн половодий и паводков, когда происходит подтопление прилегающей территории [54].

В целом в формировании гидрохимического режима фонового участка достаточно ясно прослеживаются естественные черты. Но нельзя не отметить тот факт, что поступление некоторых компонентов (азот аммонийный, нефтепродукты, фосфаты) объясняется поверхностным диффузным стоком и влиянием формирующегося вторичного загрязнения [54].

Совершенно иначе происходит формирование гидрохимического режима на участке от площадки КЧХК до устья реки. Расположенные здесь водовыпуски, заболоченные участки, шламохранилища, трубопроводы, автомобильные и железнодорожные переходы вносят свой вклад в картину загрязнения водотока. В рамках производственной деятельности ООО «ГалоПолиме Кирово-Чепецк» следует отметить определенный вклад в долю поллютантов, формирующийся в результате деятельности комбината в целом [55]. Кроме того, в месте выпуска сточных вод предприятия, отмечается изменение качественного состава р. Елховка.

Превышение качественных показателей наблюдается по таким поллютантам, как азот аммонийный, нитрит ионам, хлороформу, трихлорацетату натрия (ТХАН), перхлорэтилену, нефтепродуктам, ионам натрия и хлорида, железа и ртути, причем за последний год отмечено увеличение доли ПДК_{р.х.} почти в 2 раза по таким показателям, как хлороформ и ТХАН (рисунок 1.4).

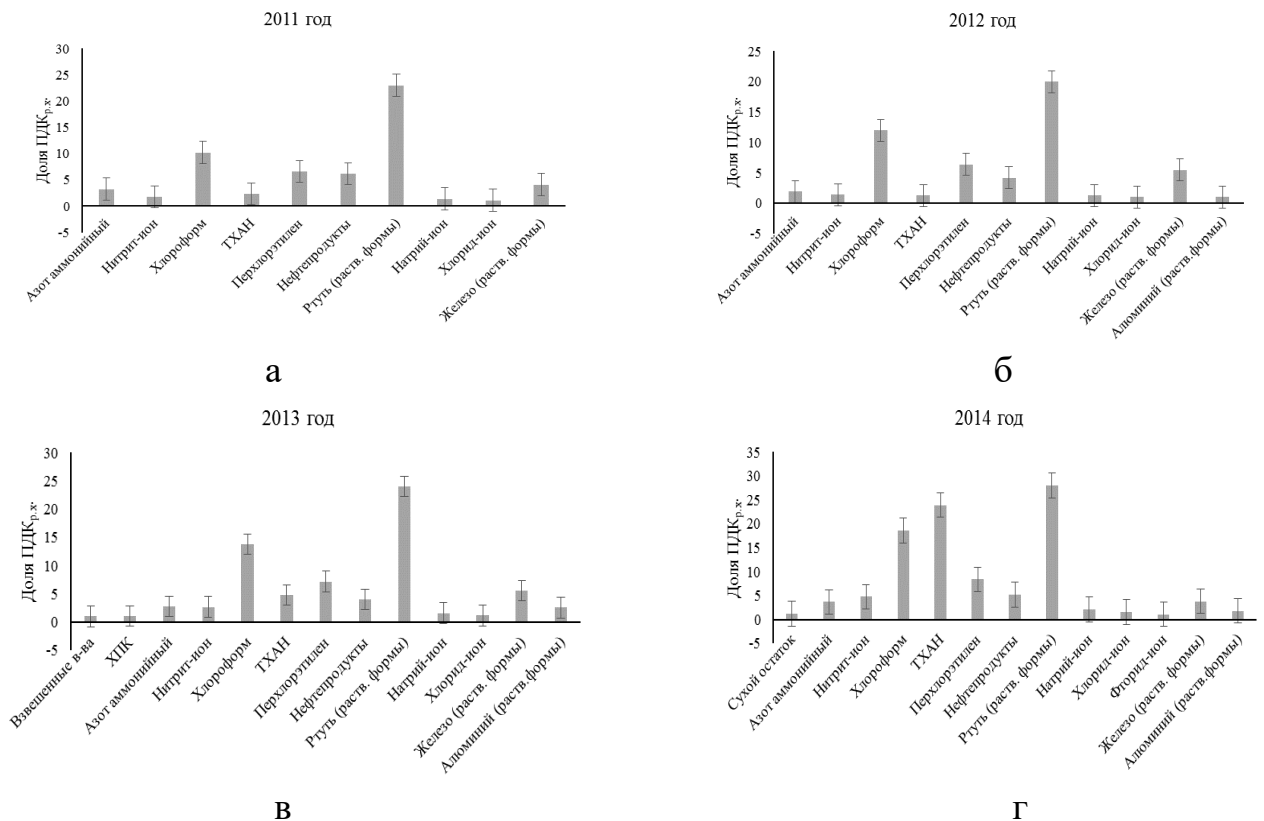


Рисунок 1.4 - Доля выноса загрязняющих веществ в контрольном створе р. Елховка относительно ПДК_{р.х.} в 2011 (а); в 2012 (б); в 2013 (в) и в 2014 (г)

Данные также свидетельствуют и о неравномерности поступлений ЗВ вместе со стоками, что связано с технологическими особенностями производства предприятия, территориальными особенностями расположения водовыпусков и сезонными изменениями региона [55].

Наиболее интенсивный вынос ЗВ происходит в период весеннего половодья, что зависит от подъема уровня воды в р. Вятке и приводит к изменению естественной линии водораздела на затопляемой в районе территории КЧХК. Как следствие этого является изменение направления движения водных масс по затопленной пойме на противоположное, что сокращает расстояние до водозабора. Единовременный вынос из озер и карьеров значительной массы ЗВ с концентрацией до десятков ПДК_{х.п.} устремляется к водозабору г. Кирова по сокращенному пути вне русла реки по затопленной пойме при меньших степенях разбавления и достигает водозабора с повышенными концентрациями [50].

КЧХК осуществляет водоотведение в р. Елховку производственных и промливневых сточных вод, дренажных и поверхностных вод с водосборной площади по 4 выпускам, расположенным в черте населенного пункта – города Кирово-Чепецка, в 3-ем поясе зоны санитарной охраны источника питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения г. Кирова.

Выпуски расположены по правому берегу р. Елховка на расстоянии 4,4-7,3 км от устья (рисунок 1.3) [11].

Река Вятка, в которую попадает сток р. Елховки, является наиболее крупным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения областного центра [50]. Отсутствие научно-технических решений по исключению загрязнения реки от природно-техногенного объекта – территорий, загрязненных опасными отходами КЧХК, приводит к практически ежегодному сезонному превышению фоновых значений и гигиенических нормативов качества воды на водозаборе областного центра.

Так как реки бассейна Вятки относятся к рекам с преимущественно снеговым питанием, в зимний период за счет загрязненных подземных вод КЧХК в районе шламохранилищ могут явиться причиной внезапных «всплесков» содержания ЗВ в Вятке в условиях отсутствия аварийных сбросов с предприятий. При этом следует отметить, что ареал распространения загрязненных грунтовых вод ещё не достиг таких границ, когда будет происходить постоянный прямой вынос загрязнений непосредственно в реку Вятку, поэтому на качество поверхностных вод загрязненные воды зимой влияют через цепь дендрирующих озер. Наблюдения показали, что такие опасные периоды зимой напрямую связаны с несвойственно теплыми для территории Кирова погодными условиями [54].

1.4 Отходы производства фторполимеров и их влияние на окружающую среду

В процессе синтеза ФП образуется значительное количество твердых и жидких отходов. Например, в технологическом процессе получения эмульсионного ПТФЭ до 25 % целевого продукта содержится в не утилизируемом парафине (стабилизаторе эмульсии). До 87 % ПТФЭ содержится в парафино-фторопластовых отходах при очистке реакторов после окончания процесса полимеризации. До 0,5 % ПТФЭ содержится в МР после концентрирования дисперсий фторопласта марки Ф-4Д. На 1 т получаемого продукта приходится 40-60 кг парафино-фторопластовых отходов и 70-90 кг МР.

Обычно растворы после синтеза фторполимеров сливают в канализацию и без дополнительной очистки отправляют в водные объекты [56]. Большая часть твердых отходов производства фторопластовых изделий захоранивается в специальных хранилищах на территории предприятий. Отходы упаковываются в полиэтиленовые мешки от загрязнений в расчете на получение в будущем технологии их переработки [57].

Так как фторопласты не усваиваются ни одним из известных микроорганизмов, то последствия его накопления приведет к антропогенной катастрофе на территориях скопления отходов.

Причинами этого являются:

- 1) отсутствие простого, надежного и экологически безопасного способа переработки.
- 2) высокие химическая, термическая, климатическая стойкости ПТФЭ делают отходы практически вечными.

Утилизация полученных при производстве ПТФЭ отходов является сложной задачей, т.к. связана с невозможностью его сжигания из-за образования высокотоксичных газов.

Наиболее рентабельным, технологичным и экологичным способом утилизации является переработка отходов на предприятиях, производящих ФП и обладающих технической базой для утилизации побочных газообразных продуктов в производстве [57].

1.5 Способы переработки отходов производства фторполимеров

Несмотря на частое использование ФП, не существует промышленного метода утилизации этих материалов, которые выпускают при сжигании весьма ядовитые и экологически вредные вещества [31,32,58]. Европейским союзом предполагается разработка мероприятий, запрещающих образование свалок подобного мусора. Все отходы, содержащие органические токсины, в том числе фторполимеры, предлагается обрабатывать способом, который бы обеспечивал уничтожение токсинов или преобразование их в неопасные вещества [59].

Отходы получения фторопластов и фторкаучуков и отходы их переработки остаются без необходимого внимания. Намечившееся восстановление производства фторкаучуков в России и постоянное расширение их ассортимента требует разработки методов утилизации отходов их получения и переработки.

Для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду, возникающую вследствие образования отходов производства ФП, в настоящее время происходит накопление подобного рода отходов на специальных полигонах и захоронения в могильниках с отравлением тем самым почв [11, 12].

До настоящего времени проводились лишь исследования по утилизации отходов производства фторопласта и в основном по двум направлениям: использование некондиционного фторопласта для переработки в менее ответственные изделия и пиролиз отходов фторопласта для получения мономеров и низкомолекулярного ПТФЭ [12,13,60-79]. То есть, из всех образующихся отходов основное внимание уделялось некондиционному фторопласту и способам

его утилизации. В последнее время большой интерес вызывают другие виды отходов производства ФП.

Выделяют различные направления утилизации фторопластовых отходов.

- измельчение [12,61,64,65,68-71];
- термодеструкция [12,13,60,62,63,66,67,72-76];
- использование отходов производства ФП в качестве наполнителей и добавок [6,77-79].

Наиболее изученными являются такие методы переработки отходов фторопластов, как измельчение и термодеструкция.

Измельчение. По мнению автора [80], в технологии вторичной переработки фторопласта и его использования есть существенные проблемы, сдерживающие не только разработку эффективных технологий по их утилизации, но и внедрение уже существующих методов - это логистика, сортировка и загрязнение. Отсутствие современного оборудования для сортировки и измельчения отходов фторопластов приводит к тому, что большая их масса не перерабатывается, а аккумулируется в местах образования.

В отличие от переработки отходов термопластичных фторполимеров, которая осуществляется традиционными методами: измельчением их на дробилках или грануляцией с последующей экструзией на червячных прессах в изделие при переработке отходов фторопластов марок Ф-4 и Ф-4Д является сложной технической проблемой. Основная сложность заключается в том, что не удастся достигнуть нужной степени измельчения отхода, которая необходима для получения качественного продукта, не отличающегося по физико-химическим характеристикам от целевых компонентов [80].

Экспериментально было установлено, что размеры частиц измельченных отходов для изготовления вторичных изделий должны быть от 50 до 200 мкм. Частицы с меньшим размером не удастся получить вследствие уникальных свойств ФП, за счет чего они и получили такое широкое распространение, прежде всего это их высокая эластичность, сохраняющаяся при довольно-таки широких

температурных условиях эксплуатации, а также отсутствие перехода в вязкотекучее состояние [80].

В работе [81] выделяется два способа измельчения отходов ФП:

- 1) криогенное измельчение отходов в среде жидкого азота или инертных газов;
- 2) механическое измельчение отходов методом ударного действия.

Ввиду того, что отходы ФП чаще всего загрязнены различными посторонними примесями, необходимо проводить их дополнительную очистку. Для этого уже измельченный отход подвергают воздействию смесью паров серной и соляной кислот. В результате такой обработки удастся получить мелкодисперсный порошок белого цвета. [81].

Еще один способ, позволяющий получить мелкодисперсную фракцию из отходов ФП, это использование совместно с криогенным измельчением деструкции молекул фторполимера под действием ионизирующего радиоактивного облучения [81].

Чаще всего для измельчения отходов ФП применяют механические методы диспергирования. Существует метод, в котором помол осуществляется в результате соударения частиц,двигающихся во встречных газовоздушных смесях в специальных разгонных трубах, располагающихся на одной оси. При этом чем выше скорость разгона, тем больше выход частиц с минимально-возможным размером [81].

При перемешивании хлористого натрия с отходами ФП при определенных условиях удастся также получить фракцию фторполимера с необходимым размером частиц дисперсии. При этом измельчение происходит за счет истирания отходов ФП с кристалликами соли при температурах до 500 °С или при охлаждении до -130 °С [81].

Роторно-вихревые мельницы (РВМ) позволяют измельчать все известные модификации фторорганических соединений с получением порошков, размер частиц которых варьируется в интервале от 1 до 20 мкм. При этом доля выхода

частиц такого размера составляет 90-97 %. РВМ позволяют также смешивать компоненты с получением интегрированных друг в друга частиц, что позволяет создавать композиции из наполненных фторопластов, не прибегая к отдельному сверхтонкому помолу каждого из компонентов. При определенных режимах охлаждения, нагрева или подачи контролируемой газовой среды и введение в реакционную зону нанотрубок, наночастиц и нановолокон, задающих линейную наноструктуру полимеризации. удастся получить новые композиционные материалы с набором характеристик, которые превосходят исходный фторполимер [82,83].

Термодеструкция. В результате термодеструкции при температуре, не превышающей 700 °С, происходит разложение отходов ПТФЭ в основном на такие мономеры, как тетрафторэтилен, гексафторпропилен, октафторциклобутан и более тяжелые фракции 1- и 2-октафторбутилена [84, 85].

Помимо получения мономеров, термодеструкцией промышленных отходов может быть получен ультрадисперсный порошок ПТФЭ, который можно применять в качестве ресурсосберегающей добавки к моторным маслам [86,87], для получения композитов на основе ФП и выделения фракций ФП, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода [88].

Особая сложность при переработке ФП методом термодеструкции возникает при попытках обрабатывать отходы в их первоначальном виде без привнесенных в них посторонних материалов [80].

Большинство отходов, которые поступают в места переработки, требуют дополнительной обработки для очистки от загрязнений: мойки, сушки, что увеличивает стоимость и уменьшает возможность вторичной переработки [80].

До настоящего времени отсутствуют экологически приемлемые технологии переработки таких чисто антропогенных отходов, какими являются фторопласты. Россия, как один из мировых лидеров по производству ФП, имеет и самые низкие показатели по переработке отходов их производства и потребления. Таким образом, происходит все большее накопление отходов ФП [80].

Среди существующих технологий можно выделить метод деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного разряда [89]. Термоэлектродеструкция осуществляется в термоустойчивых кварцевых камерах на воздухе или в иной атмосфере, с использованием различных электродов. В ходе деструкции ПТФЭ удастся получить порошковый материал с размером частиц, варьирующимся от 30 до 100 нм, цвет которого изменяется в зависимости от условий проведения разложения: газовой среды, размера реактора, состава используемых электродов. При этом форма и размер частиц также изменяется в зависимости от условий протекания термодеструкции.

В работе [87] рассмотрен способ получения тонкодисперсного ПТФЭ термодеструкцией при нагревании в потоке циркулирующих газообразных продуктов разложения, отличающийся от простого термического разложения тем, что термодеструкцию ведут при 480-540 °С в газообразной среде, дополнительно содержащей 0,05-1 % объема насыщенного водой кислорода или 0,15 % объема насыщенного водой воздуха. В результате термодеструкции в данных условиях образуются частицы ПТФЭ размером, не превышающем 1 мкм. Полученный тонкодисперсный продукт можно использовать в качестве наполнителя в смазочных композициях. Так, содержание в смазочном композите тонкодисперсного продукта термического разложения ПТФЭ, может варьироваться в широком диапазоне. Существуют композиции с содержанием тонкодисперсного отхода термодеструкции ПТФЭ до 20 %. Такие композиции сохраняют свойства исходных смазок [87].

Способ получения ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) рассмотрен в работе [90]. Он заключается в термодеструкции ПТФЭ при 480-540 °С в присутствии термодинамически пригодных для окисления ПТФЭ кислородсодержащих соединений, и последующее охлаждение и конденсацию продуктов термодеструкции. В качестве кислородсодержащих соединений используют соединения, выбранные из группы, включающей воздух, кислород, их смеси, оксиды или пероксидные соединения элементов I, II, III, IV групп Периодической

системы, в количестве до 15 масс. % в пересчете на кислород [90]. В результате удастся получить фракции УПТФЭ с размером частиц до 10,5 мкм. Форма частиц чаще всего сферическая. В составе полученного УПТФЭ обнаружено содержание кислорода до 1,7 мас. %, что повышает его поверхностно-активные свойства.

Разложение ПТФЭ можно вести и в среде водяного пара изменяя в процессе термодеструкции температуру процесса. Так, существует способ переработки отходов ПТФЭ путем непрерывного пиролиза в присутствии водяного пара при постепенном повышении температуры, при этом можно выделить две последовательные стадии процесса. Первая стадия осуществляется при температуре 600-750 °С, вторая – 500-600 °С, при этом температура на первой стадии выше температуры на второй стадии. Подача водяного пара на пиролиз составляет 10-15 массовых частей на 1 массовую часть отходов ПТФЭ [73].

Несмотря на частое использование ФП, не существует промышленного метода утилизации этих материалов, которые выпускают при сжигании весьма ядовитые и экологически вредные газы. Все отходы, содержащие органические токсины, в том числе ФП, необходимо обрабатывать способами, которые бы обеспечивали уничтожение токсинов или их преобразование в неопасные вещества [91].

По предложенной учеными университета Bayreuth (Германия) технологии, большие молекулы ПТФЭ разбиваются на отдельные мономеры ТФЭ и ГФП. Деполимеризацию ПТФЭ осуществляли с помощью так называемого процесса fluid bed process. Сущность процесса заключается быстрой нагревании ФП, вызывающее пиролиз и последующее разложение молекул. Этот метод позволяет получить до 93% исходных мономеров, которые затем могут быть повторно использованы для производства ФП. Вместе с Dypneon инженеры университета разработали метод, который позволяет реализовать этот способ утилизации в промышленном масштабе [92]. Предлагаемая технология сориентирована на эксплуатационные отходы ФП.

Проблема отходов получения фторопластов и фторкаучуков, а также отходов их переработки требует разработки методов их утилизации.

Получение композиционных материалов и покрытий. Разработки [93-95] показали, что жидкие отходы могут использоваться для получения композиционных электрохимических покрытий, а также для получения композиционных покрытий путем пропитки МР основного покрытия.

Особое место по перспективности и эффективности применения занимают различные виды композиционных материалов, как металлических, так и полимерных, обладающих заранее заданной направленностью технологических, эксплуатационных и специальных свойств [96,97].

Наиболее изучены способы получения КМ на основе таких металлов, как никель, медь, железо, олово, хром, цинк и др. [98,99].

Среди композиционных материалов на основе никеля известны композиционные химические покрытия (КХП) никель-полимер. Так, в состав термопластичного полимера вводится незначительное количество никеля, придающее КМ электропроводящие свойства. Было изучено взаимодействие ультрадисперсных никелевых частиц с молекулами полимеров, обеспечивающее электрохимические свойства КХП никель-полимер [99]. Такого рода КМ применяются в системах химического мониторинга для выявления ионов тяжелых металлов в водных средах [100].

Существуют разработки, посвященные получению КМ керамика-металл, полимер-металл. Осаждение металлов в таких системах осуществляется химическим методом. Получены КМ на основе пьезоэлектрической керамики и полиэтилена низкого давления, на исходные порошки которых методом химического осаждения были нанесены металлы никеля и меди. Показано, что высокая степень однородности распределения металлических ингредиентов позволяет повысить эксплуатационные характеристики КМ [101].

Наноккомпозиты на основе поливинилхлорида, графита и никеля перспективны для защиты электростатического заряда и эффективного

экранирования электромагнитных волн вследствие легкости, технологичности и туннельной проводимости. Структура нанокомпозитов исследована методами сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Исследованы величины твердости, модуля упругости и удлинения при разрыве в зависимости от содержания наполнителей. Наибольшая эффективность экранирования микроволн нанокомпозитов составляет 47 дБ [102].

Изучена возможность получения КМ на основе металлических частиц никеля в матрице полистирола (ПС) для создания материала, чувствительного к ионам никеля в водных средах. Композиционный электрод Ni-ПС как потенциометрический датчик. Рассмотрена способность КМ реагировать на соответствующие ионы металлов в зависимости от его физических и химических свойств. Показано, что электропроводность зависит от содержания металлического проводящего наполнителя в полимерной матрице и от метода получения КМ [103].

В качестве основы КМ с частицами ПТФЭ может выступать металлическая матрица на основе никеля. В работе [104] рассматривается способ получения КЭП никель-фторопласт из дисперсий на основе фторопластового порошка (марка Ф40). Показано, что доля фторопласта, включающегося в покрытие, регулируется изменением состава электролита и режима нанесения и может составлять до 60 % по объему. При этом в высоко агрессивных средах защитные свойства такого покрытия оказываются недостаточными, но могут быть усилены за счет электрофоретического осаждения фторопласта на подслои КЭП никель-фторопласт. Установлено, что защитная способность многослойных покрытий определяется не только сплошностью и толщиной внешнего слоя фторопласта, но и прочностью его сцепления с металлическим подслоем. Применение в качестве подслоя КЭП никель-фторопласт в 23 раза увеличивает время до отслоения покрытия по сравнению с пленкой фторопласта, нанесенной электрофоретически на свежий электроосажденный слой никеля.

В работе [105] приведены результаты исследования, полученного в процессе электрохимического осаждения композиционного покрытия никель-ПТФЭ. Доля дисперсии в данном КЭП достигала 5 %, при введении в электролит никелирования 30 г/дм³ ПТФЭ. Полученное покрытие отличалось повышенной износостойкостью за счет увеличения микротвердостных характеристик.

В работе [106] рассмотрены технологические особенности нанесения тонкопленочных слоев композиционных материалов, состоящих из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и частиц наноалмазов. Нанесение материала осуществлялось на поверхность образцов закаленной стали марки ШХ15.

Диспергирование исходного композиционного материала осуществлялось в вакууме, после чего непосредственно уже из активной газовой фазы удавалось получить слои толщиной 0,1-0,5 мкм. При этом в случае, когда концентрация наноалмазов составляла порядка 30 %, на первоначальных стадиях образования композиционного материала происходило формирование в покрытие конгломератов наноалмазов размером 0,3-8 мкм. Конгломераты представляли структурные образования размером 0,3-2 мкм, которые в свою очередь состояли из упорядоченных структур величиной 0,2-0,3 мкм [106].

Трибологические свойства покрытий, наполненных наноалмазом, существенно отличаются от трибологических характеристик ПТФЭ покрытий. В случае КП коэффициент трения, интенсивность изнашивания почти в два раза меньше, а их работоспособность существенно выше. Увеличение процентного содержания наноалмазов приводит к усилению абразивного изнашивания. В результате чего, покрытие перспективно к использованию в качестве твердосмазочного в узлах трения [106].

За последнее десятилетие отмечено резкое снижение срока службы различных стальных изделий практически во всех сферах их применения, обусловленное, с одной стороны, снижением коррозионной стойкости металла, а с другой — повышением коррозионной активности сред, в которых изделия эксплуатируются. В связи с этим возникает необходимость применения новых

коррозионностойких материалов, а также повышения эксплуатационных характеристик защитных покрытий, в первую очередь цинковых, как наиболее распространенных на практике. Среди многочисленных защитных покрытий (металлических и неметаллических) цинковые покрытия являются одними из наиболее эффективных и востребованных. По объему и номенклатуре защищаемых от коррозии изделий цинковым покрытиям нет равных среди других металлических покрытий. Это обуславливается многообразием технологических процессов цинкования, их относительной простотой, возможностью широкой механизации и автоматизации, высокими технико-экономическими показателями [96].

Существует немало разработок по созданию новых композиционных материалов на основе цинка с различными наполнителями, отличающиеся набором определенных эксплуатационных характеристик. Так, в качестве дисперсного наполнителя в КЭП на основе цинка могут использоваться соединения на основе кремния. КЭП цинк-SiO₂ обладают более высокой по сравнению с цинковым покрытием сцепляемостью со стальной поверхностью [107].

Наиболее распространенными и изученными среди КЭП на основе цинка являются КЭП цинк-алмаз. В качестве наполнителей используются ультрадисперсный алмаз (УДА), который вводится в электролит в количестве 2-20 г/л в виде электролитной суспензии с концентрацией УДА 8-10 % [108]. Такой способ позволяет получать КЭП на основе цинка, отличающееся повышенной микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. В качестве наполнителя может использоваться синтетический углеродный алмазсодержащий материал в количестве 0,1-10,0 г/л [109], содержащий углерод в виде ядер ультрадисперсного алмаза, окруженных оболочкой, содержащей рентгеноаморфный углерод, и имеющего на поверхности частиц поверхностные функциональные группы, содержащие кислород, азот и водород, при соотношении массы ядра и массы оболочки (60-92):(40-8) соответственно, и имеющего элементный состав, % по массе: углерод 91-94, водород 1,6-5,0, азот

1,8-4,5 и кислород 2,0-8,5. Осаждение КЭП цинк-алмаз осуществляется как из кислого, так и из цинкатного электролитов.

В качестве дисперсного наполнителя в КЭП на основе цинка может использоваться и коллоидный графит. Электроосаждением из кислых электролитов цинкования с добавкой коллоидного графита ($C_{\text{колл}}$) в виде дисперсии в количестве 0,5-5 мл получают КЭП цинк-коллоидный графит, антикоррозионная эффективность которого увеличивается в 1,5 раза [110]. При получении таких КЭП катодные плотности тока изменялись от 2,5 до 6 А/дм². При использовании реверсивного режима анодная плотность тока варьировалась от 1 до 1,5 А/дм². Как показал морфологический анализ поверхности КЭП Zn- $C_{\text{колл}}$, использование реверсивного режима позволяет увеличить катодную плотность тока до 6 А/дм² и получить мелкокристаллические осадки.

Известен электролит цинкования, позволяющий получать КЭП на основе цинка, включающий введение в хлористо-аммонийный электролит нанопорошков оксида металла группы IIIA, IVB, VB и/или нанопорошок карбида металла групп IVB, VB, VIB в количестве 2-100 г/л [111]. Указано, что введение таких нанопорошков приводит к уменьшению пористости и увеличению микротвердости.

КМ цинк-никель является альтернативой кадмиевых покрытий. Сплавы цинк-никель нашли широкое применение в промышленности в качестве защитно-декоративных покрытий.

В работе [112] восстановление ионов цинка и никеля осуществляется на стальном электроде (Ст 45) в сульфатноглицинатном электролите при значениях pH раствора 2-8 в диапазоне температур 25-45 °С, током 10-40 мА/см². Стационарный потенциал (ЕСТАЦ) образцов, полученных током 10-20 мА/см² при увеличении pH раствора от 2 до 8 смещается в отрицательную область значений от 0,88 до 0,99 В. Стационарный потенциал образцов, осажденных током 30-40 мА/см² не зависит от pH раствора и лежит в области значений 0,9-0,92 В. Измерения с помощью микросурьмяного электрода показали, что с

увеличением pH электролита возрастает подщелачивания приэлектродного слоя раствора pH_S. Соответственно, в приэлектродном слое раствора увеличивается количество гидроксидов металлов, формирующих пассивную пленку и затрудняющих разряд ионов никеля. В зависимости от температуры и pH электролита получены крупно и мелкокристаллические осадки различной толщины. Существует аммиакатный электролит, позволяющий осаждать коррозионностойкие полублестящие покрытия сплавом цинк-никель, содержащие 25 – 35 % никеля, в рабочем диапазоне плотностей тока 0,5-5,0 А/дм² [113]. В работе [114] электроосаждение КМ Zn-Ni осуществлялось из малоconцентрированного хлористого электролита, что позволило получить качественный КМ и снизить расход реагентов.

Композит на основе сплава олово-цинк, электроосажденный из цитратного электролита для получения сплава олово-цинк, представляет собой материал, в котором тонкодисперсные армирующие частицы наполнителя (ПТФЭ) упорядоченно распределены в матрице сплава олово-цинк. Установлено, что включение дисперсных частиц ПТФЭ приводит к структурным изменениям металлической матрицы сплава олово-цинк. Массовая доля фтора по результатам РЭМ в КМ на основе сплава олово-цинк составляет 0,98 %. КМ олово-цинк-ПТФЭ обладает повышенной коррозионной стойкостью (в 1,2 раза) по сравнению с покрытием сплавом олово-цинк [115].

Широкое распространение получения цинковые материалы, наполненные различными полимерными составляющими – цинконаполненные покрытия (ЦНП). Такие покрытия отличаются высокой коррозионной стойкостью, обусловленные с одной стороны способностью цинка образовывать микрогальванопары «цинк-железо», и как следствие, последующее растворение цинка с образованием продуктов окисления; с другой стороны – высокая химическая инертность полимера, так называемый «барьерный или гидроизолирующий» механизм защитного действия. В качестве полимерного наполнителя могут выступать

эпоксидные смолы, полиуретан, модифицированные этилсиликаты, а также высокомолекулярные полимеры [116].

1.6 Выводы по аналитическому обзору

Анализ литературных данных показывает, что производство ФП сопровождается образованием широкого спектра отходов, утилизация которых является актуальной научно-технической задачей.

Наиболее перспективным и рациональным подходом к снижению негативного воздействия на окружающую среду отходов производства ФП является их использование в качестве вторичного ресурса для получения новых композиционных материалов. Вторичный фторопласт, получаемый при переработке отходов, может быть использован для изготовления широкого спектра изделий, таких как противоналипающих и самосмазывающихся покрытий, антифрикционных материалов и смазок. Наиболее актуально получением металлполимерных композиций, обеспечивающих качественные характеристики во все более жестких условиях эксплуатации.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Впервые систематически изучены отходы производства ФП, образующихся как в процессах получения мономеров, так и на технологических стадиях получения ФП, осуществлен поиск путей их утилизации или рекуперации.

Объектами исследования данной работы являются МР, образующиеся в процессах синтеза, промывки и отжима производств ФП: МР СКФ-26 – сополимера винилиденфторида-гексафторпропилена (ВДФ-ГФП), МР СКФ-32 – сополимера трифторхлорэтилена-винилиденфторида (ТФХЭ-ВДФ); МР Ф-4Д – отход производства эмульсионного политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Кроме того, исследовались вторичные суспензии в водной среде фторопласта Ф-4Д (ПТФЭ) и Ф-4МД – сополимера тетрафторэтилена-гексафторпропилена (ТФЭ-ГФП) и субстехиометрические продукты фторирования углеродных материалов, такие как фторированная сажа марки Т900 – темно-серый гидрофобный порошок разной дисперсности и фторированные графитизированные углеродные волокна марки ТМ-4-22Р.

2.2 Методы исследований и биологического тестирования

Физико-химические методы анализа. Определение показателей качественного и количественного состава МР осуществлялось с использованием стандартизированных методик. Определение кислотности осуществлялось с помощью иономера универсального ЭВ-74 (рН-метра) и датчика, состоящего из шарикового стеклянного электрода (ЭСЛ-41Г-04) и хлорсеребряного электрода (ЭВЛ-1М3) с величиной потенциала 0,2 В.

Кинематическая вязкость определялась с использованием вискозиметра капиллярного стеклянного типа ВПЖ-II, с диаметром капилляра 1,16 мм.

Измерение плотности осуществлялось пикнометрическим методом.

Исследование качественного состава МР СКФ-26, МР СКФ-32 и МР Ф-4Д осуществлялось методом газожидкостной хроматографии с идентификацией со встроенным масс-спектрометром на приборах Hewlett Packard Fisons Instruments MD 800, Hewlett Packard MD 800 Fisons GC 8000 или SHIMADZU с масс-селективным детектором и встроенной персональной ЭВМ для идентификации веществ по электронным библиотекам масс-спектров известных соединений (использовали библиотеки NBS, LIBXT, NIST, NIST05, NIST05s) с использованием программ Masslab и GCMS Postrun Analysis. Разделение веществ происходило в стандартной стеклянной капиллярной колонке длиной 30 м и диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой DB-5 MS, нанесенной на ее поверхность толщиной 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовался гелий, расход которого составлял – 4 мл/мин. Разгон проб в термостате осуществлялся при температуре от 50 °С со скоростью развертки в 15 град/мин до 250 °С.

Для изучения структуры поверхности образцов на микронном и субмикронном уровнях использовался сканирующий (растровый) электронный микроскоп JEOL JSM-6510 LV (Япония).

Подложку с образцом закрепляли в держателе, держатель устанавливался на предметный столик камеры образцов микроскопа. Далее устанавливался необходимый режим вакуума (HV/LV). При достижении требуемого вакуума начиналось исследование образца, задавая с помощью программного обеспечения необходимые параметры SS (ток зонда), WD (рабочее расстояние), Acc V (ускоряющее напряжение), режим съемки (SEI – изображение во вторичных электронах, BEI – изображение в обратно-рассеянных электронах).

Изображение получали с помощью программного пакета Sem main menu. При необходимости проводили измерение объекта исследования.

Математическое планирование эксперимента. При помощи математического планирования определялись оптимальные условия процесса электролитического получения КЭП цинк-дисперсная фаза в электролите, для

чего были построены матрицы планирования полного факторного эксперимента, рассчитывалась воспроизводимость экспериментов, значимость факторов и адекватность модели по методике, описанной в [117]. При адекватности модели осуществлялся переход к следующему этапу планирования эксперимента - крутое восхождение по поверхности отклика.

Согласно теореме Тейлора о разложении аналитической функции в ряд, частные производные функции по факторам равны по величине и знаку соответствующим коэффициентам регрессии. Следовательно, градиент ∇y функции отклика y есть вектор [117].

$$\nabla y = b_1 \bar{i} + b_2 \bar{j} + \dots + b_k \bar{k}, \quad (2.1)$$

где $\bar{i}, \bar{j}, \dots, \bar{k}$ – единичные векторы и направления осей факторов;

b_i – коэффициенты регрессии.

Движение по градиенту обеспечивает наиболее короткий путь к оптимуму, так как направление градиента – это направление самого крутого склона, ведущего от данной точки к вершине.

Если изменять факторы пропорционально их коэффициентам с учетом знака, то движение к оптимуму будет осуществляться по самому крутому пути. Этот процесс движения к области оптимума называют крутым восхождением.

Шаг движения факторов вычисляется по формуле [117]:

$$\Delta_i = \Delta_l \frac{b_i \cdot e_i}{b_l \cdot e_l}, \quad (2.2)$$

где Δ_l – выбранный шаг движения для фактора l ;

Δ_i – шаг движения для i -го фактора;

b_i, b_l – коэффициенты регрессии i -го и l -го факторов;

e_i, e_l – интервалы варьирования i -го и l -го факторов.

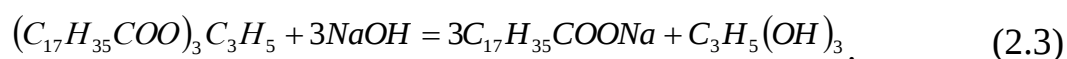
Рассчитав шаг движения для каждого фактора, находят условия «мысленных» опытов. «Мысленными» называют эксперименты, условия

проведения которых на стадии крутого восхождения установлены с учетом шага движения для каждого фактора. С целью проверки результатов крутого восхождения часть мысленных экспериментов реализуется. Если при движении к оптимуму возникает ситуация, препятствующая изменению каких-либо факторов, то эти факторы можно фиксировать на оптимальных уровнях, продолжая движение по остальным факторам. Крутое восхождение прекращается, если найдены условия оптимизации или если ограничения на факторы подтверждают дальнейшее движение по градиенту неразумным.

Метод формирования композиционного покрытия. Механическая подготовка поверхности перед нанесением состояла в удалении с поверхности образца окалины, заусенцев, раковин и придании поверхности требуемой шероховатости [118]. Механическую подготовку поверхности проводили при помощи шлифовальной бумаги.

После механической обработки образцов, их промывали и направляли на сушку для удаления влаги с поверхности.

Химическое обезжиривание. Одним из главных условий получения плотносцепленных с основой металлических покрытий является тщательная очистка поверхности изделия от жировых, оксидных и других загрязнений. На поверхности изделий могут присутствовать жиры животного и растительного происхождения (омыляемые жиры и минеральные масла). В воде они практически не растворяются и удаляются с поверхности изделий обработкой в щелочных растворах или органических растворителях. Под действием щелочи омыляемые жиры разлагаются, образуя мыла – растворимые в воде соли жирных кислот и глицерин [118]:



Получающаяся в результате этой реакции натриевая соль стеариновой кислоты довольно легко растворяется в воде и образует коллоидный раствор.

Минеральные масла или неомыляемые жиры не вступают в химическое взаимодействие со щелочами, но они могут при известных условиях давать с ними эмульсии и поэтому сравнительно легко отделяться от поверхности металла.

В качестве состава раствора химического обезжиривания использовался следующий состав NaOH – 40 г/л, Na_2CO_3 – 30 г/л, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ – 3 г/л. Процесс проводили при 60 °С в течении 5 минут.

После обезжиривания образцы подвергали двухступенчатой промывке в теплой и холодной промывочной воде в течении 1 мин. После промывки, образцы направлялись на следующую операцию.

Активация. Активация детали в данной работе производится в растворе травления до полного удаления оксидных пленок. Этот процесс осуществляется химическим способом в разбавленных (3 – 10 %) растворах серной или соляной кислот, продолжительность процесса составляла 20 сек.

Состав раствора активации: HCl – 290 г/л, уротропин – 40 г/л.

После активации образцы промывали в холодной и теплой промывных водах травления и сразу помещаются в электролит.

Сушка. После механической обработки поверхности, а также после нанесения покрытия, образцы необходимо просушить. Эта операция проводилась для того, чтобы удалить с поверхности образцов, а также из КЭП цинк-дисперсная фаза влагу. Сушка образцов осуществляется в сушильном шкафу. Температура сушки деталей составляла 110 °С. Продолжительность сушки – 30 мин.

Нанесение покрытия. Образцы после предварительной подготовки (шлифовки, сушки, химического обезжиривания, активации и промывки) помещали в электролит. В качестве анодов использовались растворимые цинковые пластинки, катодов – покрываемые стальные пластины марки У9А. Электролиз осуществляли на установке, представленной на рисунке 2.1.

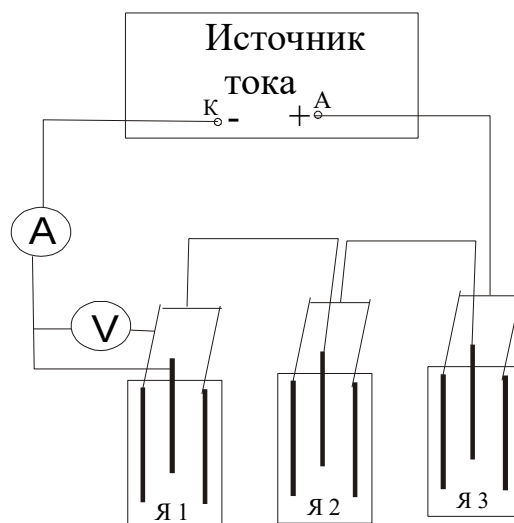


Рисунок 2.1 – Схема установки нанесения КЭП:

А – миллиамперметр, V – вольтметр, Я1, Я2 и Я3 – гальванические ячейки (электролизеры), К – клемма катода на источнике постоянного тока, А – клемма анода на источнике постоянного тока

После окончания электролиза образцы подвергались промывке в холодной промывочной воде от ингредиентов раствора.

Методика определение массы и толщины покрытия заключалось во взвешивании образца до и после нанесения покрытия на аналитических весах.

Массу цинкового покрытия и КЭП цинк- дисперсная фаза вычисляли по формуле:

$$\Delta m = m_2 - m_1, \quad (2.4)$$

где Δm – масса цинкового покрытия, г;

m_1 – масса образца до нанесения покрытия, г;

m_2 – масса образца после нанесения покрытия, г.

Теоретическую масса осаждаемого цинкового покрытия, г, определяли по формуле:

$$m_{теор.} = I \cdot \mathcal{E} \cdot \tau, \quad (2.5)$$

где $m_{теор.}$ – теоретическая масса осаждаемого цинкового покрытия, г;

I – сила тока в процессе электролиза, А;

$\mathcal{E}$ – электрохимический эквивалент выделяемого на катоде металла или сплава, г/А·ч ($\mathcal{E}_{Zn} = 1,22$ г/А·ч);

τ – время электролиза, ч.

Методика определения доли дисперсной фазы в композиционных электрохимических покрытиях цинк-дисперсная фаза. Для определения массы осажденного в КЭП цинка пластину с нанесенным покрытием помещали в 20 мл 0,1 Н серной кислоты. Выдерживали до полного растворения покрытия. Для определения концентрации цинка в полученном растворе отбирали аликвотную часть (1 мл), а затем пробу титровали трилоном Б в присутствии эриохрома чёрного Т до перехода вишнево-красного цвета в синий [119].

Массу осажденного цинка, г, определяли по формуле:

$$m_{Zn} = (V_1 \cdot N_1 / V_2) \cdot \mathcal{E}_{Zn^{2+}} \cdot 0,02, \quad (2.6)$$

где, m_{Zn} – масса осажденного цинка, г;

V_1 – объём 0,1Н раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы, мл;

V_2 – объём исследуемого раствора, мл;

N_1 – нормальность раствора трилона Б;

$\mathcal{E}_{Zn^{2+}}$ – эквивалент цинка (32,685).

Массу дисперсной фазы в покрытии определяли по формуле:

$$m_{\phi m} = \Delta m - m_{Zn}, \quad (2.7)$$

где $m_{\phi m}$ – масса дисперсной фазы, г;

Δm – масса КЭП цинк-дисперсная фаза, г;

m_{Zn} – масса цинка в покрытии, определяемая методом титрования.

Массовую долю дисперсной фазы в покрытии определяем по формуле:

$$\omega_{\phi m} = \frac{m_{\phi m}}{\Delta m} \quad (2.8)$$

Выход по току (ВТ) определяли, как отношение привеса покрытой пластины или массы цинка, установленной методом комплексиметрического титрования, к теоретической массе осаждаемого покрытия.

Скорость осаждения КЭП φ , г/(дм²·ч), определяли по формуле:

$$\varphi = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \quad (2.9)$$

где Δm – масса цинка или дисперсной фазы, г;

S – площадь покрываемой поверхности, дм²;

τ – время электролиза, ч.

Толщину цинкового покрытия определяли по формуле:

$$\delta = \frac{m_{Zn}}{S \cdot d_{Zn}} \quad (2.10)$$

где δ – толщина цинкового покрытия, мкм;

S – площадь покрываемой поверхности, дм²;

d_{Zn} – плотность цинка (7,133 г/см³).

Толщина дисперсной фазы в покрытии определялась по формуле:

$$\delta_{\phi m} = \frac{m_{\phi m}}{S \cdot d_{\phi m}} \quad (2.11)$$

где $\delta_{\phi m}$ – толщина дисперсной фазы, мкм;

$m_{\phi m}$ – масса дисперсной фазы, г;

S – площадь покрываемой поверхности, дм²;

$d_{\phi m}$ – плотность фторопласта.

Контроль внешнего вида покрытий производился визуальным осмотром при нормальном дневном или искусственном освещении. В результате оценки по внешнему виду покрытия образец относился к одной из следующих групп: годные, дефектные, брак.

Дефектными считали образцы, требующие снятия недоброкачественного покрытия и его повторного нанесения, а также образцы, требующие доработки без снятия покрытия. К браку относили: перетравленные образцы; образцы, имеющие механические повреждения; образцы, имеющие очаги коррозии, поры литья и т. п.

Методика определения микротвердости покрытия. Измерение микротвердости осуществлялось на микротвердомере ПМТ-3М предназначенном для измерения микротвердости материалов, сплавов, стекла, керамики и минералов методом вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса с квадратным основанием четырехгранной пирамиды, обеспечивающей геометрическое и механическое подобие отпечатков по мере углубления индентора под действием нагрузки.

Измерение диагоналей отпечатков производили с помощью фотоэлектрического окулярного микрометра ФОМ-1-16 с автоматической обработкой результатов измерения.

Методика испытания покрытий на коррозионную стойкость. Испытания покрытий на коррозионную стойкость проводили в 3%-ном растворе хлорида натрия при температуре 18-20 °С. Взвешенные образцы помещали в ванну с раствором, выдерживали в течении часа, затем сушили. После этого образцы взвешивали и производили осмотр поверхности на наличие коррозии. Определяли изменение массы. Подсчитывали число точек коррозии на единицу поверхности покрытия [120,121].

Методика определения рассеивающей способности электролита. Сущность метода определения РС электролитов заключается в измерении распределения толщины покрытия в электролитической ячейке Молера

определенных размеров и расчете степени отклонения распределения толщины от первичного распределения тока.

Испытания электролита на определение рассеивающей способности проводили в щелевой ячейке для определения РС. Распределение толщины покрытия измеряли с помощью разборного катода [122].

Катодные пластины разборного катода изготавливали в количестве 10 шт из стали марки У9А, не взаимодействующего с электролитом в отсутствии тока и не образующего на поверхности окисной плёнки, препятствующей получению покрытия. Ширина ($9,9 \pm 0,1$ мм), высота (105-110 мм) и толщина пластины должны быть такими, чтобы масса осажденного на пластине покрытия составляла не менее 0,2 % массы пластины, а геометрическая форма после нанесения покрытия оставалась неизменной. На пластинах в не покрываемой части проставляли порядковые номера способом, обеспечивающим их ясное и четкое изображение и постоянную сохранность [123].

Анод представлял из себя свинцовую сетчатую пластину.

Перед измерением РС катодные пластины промывают в горячей (80-100 °С) дистиллированной воде, сушили до полного высыхания, охлаждали до постоянной массы. На обратную сторону пластин наносили электроизоляционное покрытие из химически и термически стойкого в данном электролите материала. Затем пластины взвешивали с погрешностью 0,0002 г.

Подготовленные катодные пластины закрепляют в катодном блоке. Подготовленные к измерениям катодный блок и анод помещали в щелевую ячейку, куда заливали электролит объемом 350-650 см³ до уровня 49-51 мм.

Силу тока, А, вычисляют по формуле [122]:

$$I = i_k \cdot S, \quad (2.12)$$

где I – сила тока, А;

i_k – катодная плотность тока, А/дм²;

S – общая рабочая площадь катодных пластин, дм².

Время электролиза вычисляют по формуле [122]:

$$t = \frac{H \cdot \rho}{i_k \cdot \mathcal{E} \cdot BT}, \quad (2.13)$$

где t – время электролиза, ч;

H – толщина покрытия, мкм (время электролиза должно обеспечивать получения

покрытия со средней толщиной 10 ± 1 мкм);

$\mathcal{E}$ – электрохимический эквивалент выделяемого на катоде металла или сплава, г/А·ч

($\mathcal{E}_{Zn} = 1,22$ г/А·ч);

ρ – плотность металла или сплава, г/см³ ($\rho_{Zn} = 7,133$ г/см³);

BT – выход по току (для цинкового покрытия – 98 %).

По окончании времени электролиза катодные пластины извлекали из катодного блока, промывают в проточной, затем в дистиллированной воде и сушили до постоянной массы. Пластины взвешивали с погрешностью 0,0002 г.

По результатам измерений на разборном катоде массу покрытия на каждой пластине Δm_i , г, определяли по формуле (2.29). Затем находили среднюю массу покрытия одной пластины Δm_{cp} . Относительное распределение массы покрытия (b'_n) вычисляли по формуле [122]:

$$b'_n = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{cp}}. \quad (2.14)$$

РС рассчитывали по формуле:

$$PC = \left[1 - \frac{|b_1 - 1| + |b_2 - 1| + \dots + |b_{10} - 1|}{6,37} \right] \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

где PC – рассеивающая способность, %;

$|b_n - 1|$ – абсолютные величины разностей $b'_n - 1$ или $b''_n - 1$;

6,37 – коэффициент, определяемый первичным распределением тока.

Методика снятия катодных поляризационных кривых. Исследование кинетических закономерностей процесса электролиза при получении КЭП осуществлялось в данной работе с помощью лабораторного потенциостата «Р-8». Включение покрываемой стальной пластины (катода) в цепь происходило по трехэлектродной системе.

Зависимость перенапряжения от плотности тока различна в различных областях значений поляризации: при низких оно прямо пропорционально току, при высоких – линейно зависит от логарифма плотности тока [123,124] по формуле:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.34) называют уравнением Тафеля. Константа «а» уравнения Тафеля, т.е. перенапряжение при $i = 1 \text{ А/см}^2$, зависит от природы металла и состояния его поверхности. Эта величина характеризует степень необратимости процесса (для цинка перенапряжение очень велико: $a > 1 \text{ В}$). Величина «b» мало зависит от природы металла и, как правило, составляет 0,12 В.

Одной из основных характеристик электродной реакции является коэффициент переноса α . Коэффициент переноса можно определить по константе b уравнения Тафеля [123,124]:

$$b = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} = \frac{0,059}{\alpha \cdot z}, \quad (2.17)$$

где b – константа уравнения Тафеля;

R – универсальная газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$);

T – температура, К (298 К);

F – число Фарадея ($96485,34 \text{ Кл/моль}$);

z – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Методика определения внутреннего напряжения в покрытиях. Установлено, что одни электролитические осадки характеризуются

преимущественно напряжениями растяжения, другие – напряжениями сжатия. Для цинка величина ВН в среднем составляет 1 МПа.

На величину ВН влияют природа металла основы, толщина покрытия, плотность тока, pH растворов, наличие ПАВ и др. Действие ПАВ на ВН электролитических осадков может быть самым различным в зависимости от природы, концентрации добавок и условий электролиза. ПАВ могут повышать ВН растяжения, повышать ВН сжатия, не влиять на ВН.

В данной работе измерение ВН производится методом деформации гибкого катода [124]. В качестве катода используется медная пластинка толщиной 0,–0,2 мм, размером 10×60 мм. В качестве анода применяется цинковая пластинка такого же размера. Поверхность катода тщательно зачищается наждачной бумагой и выравнивается до плоского состояния. Одна сторона катода покрывается тонким слоем лака. Необходимо следить, чтобы толщина изолирующего слоя была по возможности более тонкой, в противном случае в процессе сушки в слое лака возникнут значительные напряжения, что внесёт соответствующую погрешность в измерения. Перед погружением в электролит катод обезжиривается содой, активируется в 20%-ном растворе соляной кислоты и промывается водой.

Катод должен быть неподвижно закреплён неизолированной стороной в сторону анода и погружён в электролит на глубину 40 мм. Нижний конец электрода фокусируется на нуль оптической шкалы микроскопа. При фокусировке необходимо учитывать, что изображение перевёрнуто по вертикали на 180° [125].

По мере осаждения металла под действием возникающих в осадке ВН происходит изгиб катодной пластинки [126].

Для того чтобы определить величину изгиба, отсчёт обычно проводится при помощи горизонтального микроскопа с микрометрической шкалой. Перед включением тока нуль шкалы совмещается с нижним концом катода. Наблюдение за прогибом катода производится в течение всего процесса электролиза. Исходя

из величины смещения конца катода, можно рассчитать значение ВН в осадке по формуле [125]:

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{E \cdot h_k^2 \cdot y}{h_{oc} \cdot l^2}, \quad (2.18)$$

где σ – ВН в осадке, Па;

E – модуль упругости материала катодной пластинки (для меди $E = 1,22 \times 10^{11}$, Па);

h_k – толщина катодной пластинки, мм;

y – отклонение конца катода, мм;

h_{oc} – толщина осадка, мм;

l – длина участка катода с покрытием, мм.

Контроль загрязнений по росту растений в чашках Петри. Международный стандарт ИСО 11269-1 устанавливает метод быстрой оценки качества почвы по сравнению скорости роста корней растения в стандартных условиях.

В две чашки Петри (контрольная и опытная) вносят по 10 семян тест-культуры (подсолнечник масленичный, ячмень, горчица белая) и увлажняют: в контрольную чашку добавляют дистиллированную воду, в опытную – воду, содержащую загрязняющие вещества. Зная концентрацию загрязнений в воде, чашки закрывают и оставляют, далее определяют всхожесть семян и среднюю длину корешков растений (либо общую массу растений), сравнивают с контрольной пробой. Делают вывод о влиянии внесенных добавок загрязняющих веществ на рост и развитие тест-культуры [126,127].

Контроль загрязнений по росту растений в почве. В стаканы, емкостью 250 мл (контрольный и опытный), вносят по 250 г почвы, сажают по 10 семян тест-культуры и увлажняют: в контрольный стакан добавляют дистиллированную воду, в опытный – воду, содержащую загрязняющие вещества. Зная концентрацию загрязнений в воде, стаканы оставляют, далее определяют всхожесть семян и среднюю длину корешков и побегов растений (либо общую

массу растений), сравнивают с контрольной пробой. Делают вывод о влиянии внесенных добавок загрязняющих веществ на рост, развитие тест-культуры и качество почвы.

Выбор критериев экологической оценки состояния почв определяется спецификой их местоположения, генезисом, буферностью, а также разнообразием их использования.

В качестве критерия рекомендуется использовать площадь выведенных из землепользования угодий в результате деградации почв.

За комплексный показатель загрязнения почвы принимают фитотоксичность - свойство загрязненной почвы подавлять прорастание семян, рост и развитие высших растений (является тестовым показателем) [126].

Определение острой и летальной токсичности маточных растворов по гибели ракообразных *Daphnia magna* Straus. Методика устанавливает процедуру определения острой и летальной токсичности МР. Методика основана на установлении различия между количеством погибших дафний в анализируемой пробе (опыт) и культивационной воде (контроль). Критерием острой летальной токсичности является гибель 50% дафний и более в опыте по сравнению с контролем за 96 ч биотестирования [128].

В качестве тест-объекта используют лабораторную культуру дафний - *Daphnia magna* Straus. Для биотестирования используют дафний в возрасте до 24 ч, которых кормят за 2-3 ч до начала биотестирования [128].

Пробы МР при различном разбавлении водой наливают в стеклянные стаканы ёмкостью в 100 см³ для культивирования дафний. Повторность в опыте и контроле трехкратная.

В каждый опытный и контрольный стакан помещают по 10 дафний в возрасте до 24 ч. Их быстро переносят стеклянной трубкой диаметром 5-7 мм, погрузив ее в воду. Продолжительность биотестирования составляет 96 ч. Во время биотестирования дафний не кормят [128].

В конце биотестирования визуально подсчитывают количество живых дафний. Живыми считают дафний, которые свободно передвигаются в толще воды или всплывают со дна сосуда не позже, чем через 15 сек после его легкого встряхивания. Остальных дафний считают погибшими [128].

На основании результатов параллельных определений количества выживших дафний в исследуемых пробах и контроле находится средние арифметические количества живых дафний в опыте по формуле [128]:

$$\bar{X}_{k(оп)} = \frac{\sum_{i=1}^I X_{k(оп)i}}{I}, \quad (2.19)$$

где: $\bar{X}_{k(оп)}$ – результат i -го измерения количества живых дафний в контроле(опыте);

i – номер измерения количества живых дафний в опыте); $i = 1, \dots, I$;

I – количество параллельных измерений количества живых дафний в контроле (опыте); $I = 3$.

Рассчитывают в процентах количество погибших дафний в опыте по отношению к контролю по формуле [128]:

$$A = \frac{\bar{X}_k - \bar{X}_{оп}}{\bar{X}_k} \cdot 100. \quad (2.20)$$

Вывод о наличии или отсутствии острой летальной токсичности пробы делают на основании величины A . Если величина A составляет 50% дафний и более, считают, что анализируемая проба проявляет острую летальную токсичность. В этом случае для количественной оценки токсичности анализируемой пробы устанавливают ее среднее летальное разбавление за 96 ч биотестирования ($ЛР_{50}$ за 96 ч) [128].

Для количественной оценки токсичности вещества (смеси веществ) устанавливают среднюю летальную концентрацию вещества (смеси веществ) за 96 ч биотестирования ($ЛК_{50}$ за 96 ч) [128].

Среднее эффективное (летальное) разбавление $ЭР_{50}(ЛР_{50})$ устанавливают графическим способом. На оси абсцисс откладывают десятичные логарифмы величин концентраций вещества (разбавлений пробы), а на оси ординат – проценты изменения тест-реакции (гибели тест-объектов) по отношению к контролю, которые переводят в пробиты. Через полученные точки проводят прямую. Потом из точки на оси ординат, которая соответствует 5 пробитам (50%), проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с линией графика. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Точке пересечения перпендикуляра и оси абсцисс соответствует десятичный логарифм $ЭР_{50}(ЛР_{50})$. По логарифму находят значение $ЭР_{50}(ЛР_{50})$ в процентах или безразмерных величинах (в кратности разбавления, долях и др.) [128].

Оценка токсичности маточных растворов с использованием цианобактерий *Nostoc paludosum* Kütz. Для оценки токсичности отходов производства ФП использовался метод, основанный на определении дегидрогеназной активности этих организмов с помощью 2,3,5-трифенилтетразолий хлорида (ТТХ). ТТХ, акцептируя мобилизованный дегидрогеназой водород, превращается в 2,3,5-трифенилформазан (ТФФ), имеющий красную или малиновую окраску. В качестве тест-объекта использовали цианобактерий (ЦБ) *Nostoc paludosum* Kütz штамм 18, отличающихся высокой реакцией на уровень поллютантов в окружающей среде. Для определения токсичности среды ЦБ предварительно необходимо выдержать в испытуемом растворе, а затем поместить в раствор ТТХ (0,2 %) на 24 часа, после чего с помощью микроскопа подсчитать соотношение жизнеспособных (с красными кристаллами внутри клеток) и нежизнеспособных (без кристаллов) в полученных мазках [129,130].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕКТОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1 Изучение химических и физико-химических свойств жидких отходов производства фторполимеров

В зависимости от технологической стадии производства ФП, образуются жидкие отходы, отличающиеся по своим физико-химическим параметрам.

Первоначально были изучены физические свойства МР СКФ-26, СКФ-32 и Ф-4Д (таблицы 3.1, 3.2).

Таблица 3.1 – Физические свойства МР

Дисперсия	рН	Кинематическая вязкость, сСт	Сухой остаток, мг/мл	Плотность, кг/м ³	Максимальный размер частиц, нм
МР СКФ-26	4,60±0,14	1,087±0,0013	0,30±0,10	999,89±6,06	154
МР СКФ-26 (конц.)	6,55±0,09	6,115±0,0008	96,00±1,12	1423,00±12,39	154
МР СКФ-32	6,00±0,26	1,116±0,0010	0,52±0,09	1000,17±11,85	10
МР Ф-4Д	3,10±0,18	0,986±0,0007	0,35±0,11	996,93±3,99	101
Суспензия Ф-4Д	9,80±0,09	7,181±0,0011	871,23±8,18	1510,57±9,07	240

Из таблицы 3.1 видно, что физико-химические характеристики различных МР схожи. Отмечено, что для МР СКФ-26 и МР Ф-4Д характерны значения рН на уровне кислых растворов и размер частиц от 100 до 150 нм. МР СКФ-32 имеет нейтральное значение рН, что вероятно связано с более низким по сравнению с МР СКФ-26 и МР Ф-4Д содержанием производных фторкарбоновых кислот, аминов и амидов. Общим для всех систем является единый размер частиц, варьирующийся от 100 до 300 нм, за исключением МР СКФ-32, где размер частиц на порядок ниже.

Был проведен анализ МР на химический состав. Результаты анализов представлены в таблице А.1 Приложения А.

Было установлено, что для всех МР характерно наличие в их составе ионов NH_4^+ и F^- . В отличие от МР Ф-4Д в составе МР фторкаучуков обнаружено значительное содержание SO_4^{2-} и $\text{P}_{\text{общ}}$.

Химический состав дисперсионной среды МР СКФ-26, МР СКФ-32 и суспензии Ф-4МД схож и содержит неорганические ионы и ПАВ, представляющих кислоты димера и тримера окиси гексафторпропилен (ОГФП), играющих роль эмульгатора в процессе синтеза фторкаучуков.

В отличие от других дисперсий роль эмульгатора в суспензии Ф-4Д выполняет смачиватель ОП-7, представляющие собой продукт обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Данные ГХМА МР СКФ-26 представлены на рисунке 3.1 и в таблице 3.3 с расшифровкой компонентного состава.

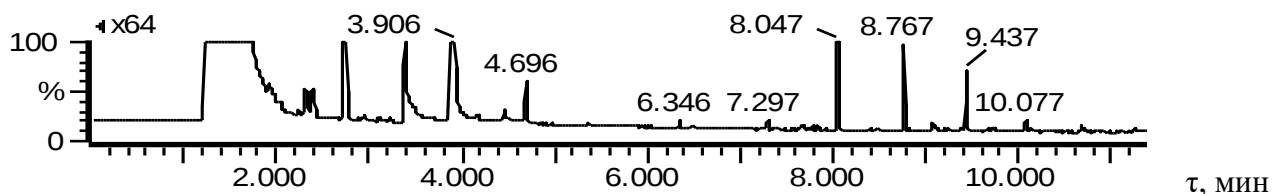


Рисунок 3.1 - Хроматограмма МР СКФ-26

Таблица 3.3 – Результаты ГХ-МС анализа МР СКФ-26

Время выхода, мин	Название вещества	Время выхода, мин	Название вещества
1	2	3	4
3,906	2,4-диметил-имидазол	8,047	п-тетрадекан
4,696	2,2,3,4,4,4- гексафторобутанол	8,767	п-октодекан

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
6,346	1-формилпиперазин	9,437	5-фтор-2-метилбензенамин
7,297	1,2-диоксоциклогексан	10,077	1-трифторасетоксидекан

На рисунке 3.2 представлены данные анализа МР Ф-4Д с расшифровкой компонентов в таблице 3.4.

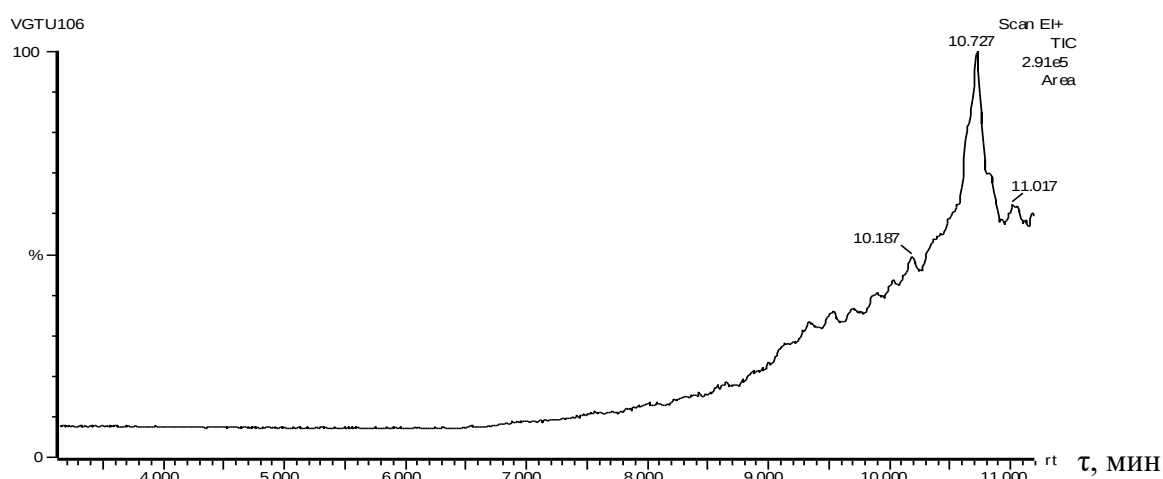


Рисунок 3.2 – Хроматограмма МР Ф-4Д

Таблица 3.4 – Результаты ГХ-МС анализа МР Ф-4Д

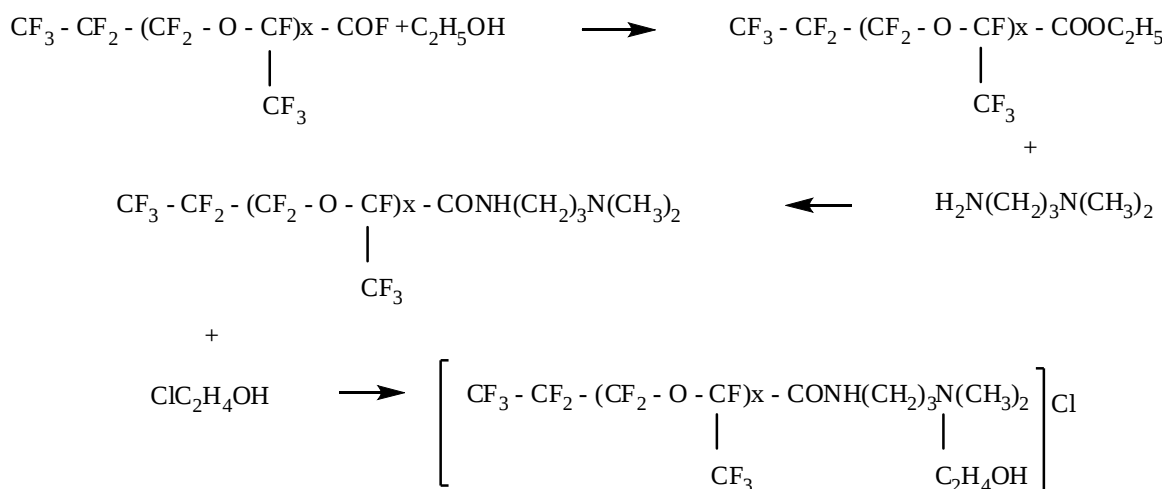
Время выхода, мин	Название вещества	Время выхода, мин	Название вещества
3,766	3- гидроксипропанолюксидгидразид	7,567	2-прпилпиперидин
3,936	гидразинбутилоксалат	9,337	1-хлороктодекан
6,536	Гидразид стеариновой кислоты	9,547	1-метилнондецилбензол (2- фенилэйкозан)
6,536	2-пентадеканол	10,727	п-гекса-3-аконтан

Как видно из хроматограмм, выход веществ, соответствующих составу МР Ф-4Д, наблюдается от 1,5 до 10,7 мин. Идентификация при помощи электронных библиотек LIBTX, NIXT, NBS масс-спектров показала, что в основном

выделяются спирты, кетоны, азотсодержащие (амины), хлор- и фторпроизводные и парафины линейного строения. Присутствие последних на хроматограммах обусловлено использованием парафина в производстве дисперсионного ПТФЭ в качестве стабилизатора молекулярной массы.

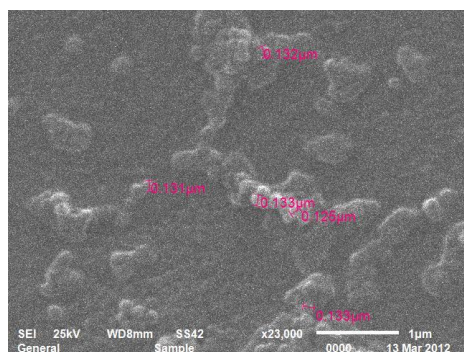
Ввиду наличия данных веществ в МР, можно предположить, что при цинковании в присутствии МР осуществляются процессы, связанные с влиянием на поверхность стальной подложки и цинкового покрытия компонентов МР. Влияние МР на поверхность стали может быть обусловлено адсорбцией на ней ПАВ, что приведет к изменению её заряда. На цинковое покрытие влияние МР может быть оказано как за счет воздействия ПАВ на активные центры стальной подложки, так и за счет включения компонентов МР непосредственно в покрытие, что приведет к изменению его структуры.

В составе МР производства ФП присутствуют углеводороды, а также их производные, содержащие в своем составе гидроксильные, карбонильные, карбоксильные аминные, амидные группы и их фторированные продукты, присутствие которых в МР, скорее всего, связано с эмульгаторами и продуктами превращения перфторкарбоновых кислот, образующихся при гидролизе олигомеров окиси гексафторпропилена и других компонентов фторсодержащих ПАВ, схема получения которых представлена ниже:

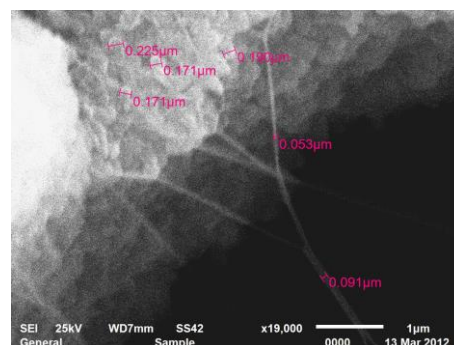


где $x = 1-3$.

Изображение структуры сухих остатков дисперсий приведена на рисунке 3.3, на котором видно, что сухой остаток суспензии Ф-4Д имеет упорядоченную структуру, как по поверхности, так и по размерам частиц, равным $125 \div 133$ нм (рисунок 3.3, а). Размер частиц суспензии Ф-4МД варьируется от 170 до 225 нм, при этом обнаруженные в объеме сухого остатка суспензии Ф-4МД углеродных нити в диаметре не превышают 53 нм (рисунок 3.3, б).



а(х23000)



б(х19000)

Рисунок 3.3 – Сухой остаток суспензий Ф-4Д (а) и Ф-4МД (б)

Анализ спектров поверхности сухих остатков на атомный состав представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Спектральный анализ сухих остатков суспензий

Наименование вещества	Спектр	Элементный состав		
		Элемент	Весовой, %	Атомный, %
Суспензия Ф-4Д		C	25,16	34,72
		F	74,84	65,28
Суспензия Ф-4МД		C	24,69	33,96
		O	3,47	3,58
		F	71,84	62,46

Как видно из таблицы, в составе суспензий обнаружены атомы С, F и O, при этом вероятно наличие кислорода объясняется присутствием в составе суспензий окиси димера гексафторпропилена.

На рисунке 3.4 представлены микрофотографии сухого остатка МР СКФ-26 (конц.), сделанные при помощи растровой электронной микроскопии на JEOL JSM-6510LV.

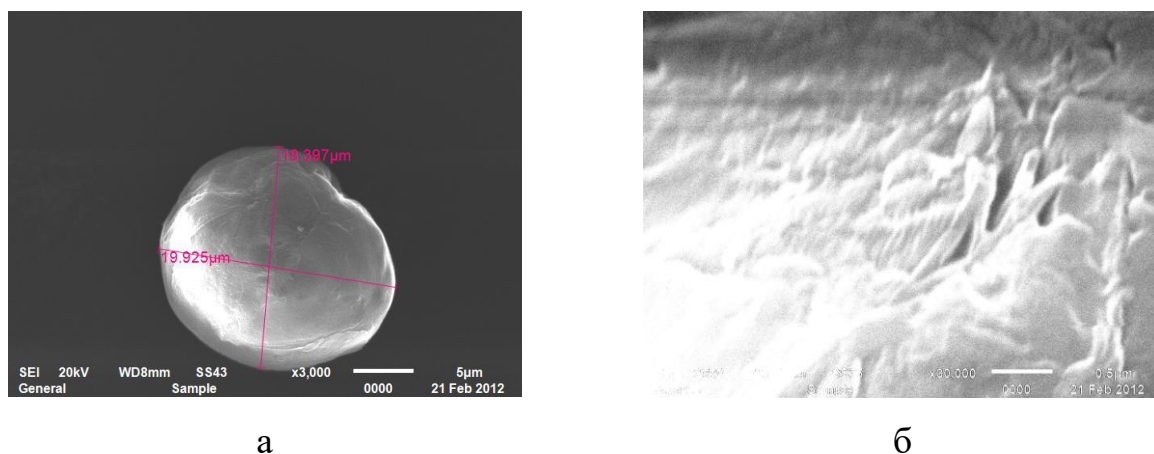
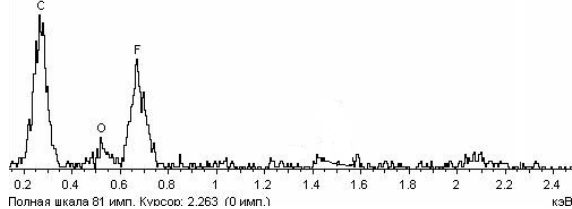


Рисунок 3.4 – Микрофотографии сухого остатка МР СКФ-26 (конц.):
а – увеличение x3000; б – увеличение x30000

Как видно из рисунка 3.4, концентрат СКФ-26 представляет собой распределенные в объеме агломераты со средним размером 18-20 мкм. При увеличении в 30000 раз обнаружено, что агломераты состоят из фторированных углеводородов и углеродных волокон, диаметр которых варьируется от 40 до 100 нм.

Спектральный анализ поверхности сухого остатка МР СКФ-26 (конц.) (таблица 3.6) выявил помимо предполагаемых атомов С, F еще и атомы O, то вероятно, свидетельствует о значительном содержании в МР фторПАВ.

Таблица 3.6 – Спектральный анализ сухого остатка МР СКФ-26 (конц.)

Наименование вещества	Спектр	Элементный состав		
		Элемент	Весовой, %	Атомный, %
МР СКФ-26 (конц.)		C	52,79	65,74
		O	7,84	7,33
		F	39,37	26,92

Исследования зависимости ξ -потенциала от времени электрофореза в суспензиях Ф-4Д и Ф-4МД представлены на рисунке 3.5.

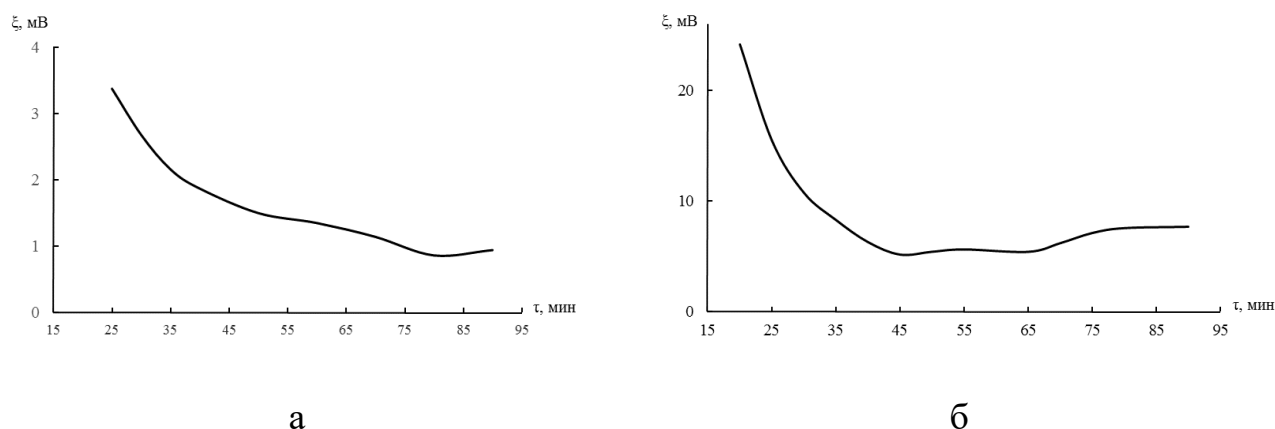


Рисунок 3.5 – Зависимость ξ -потенциала от времени электрофореза при напряжении 90 В в суспензиях Ф-4Д (а) и Ф-4МД (б) при разведении 1:32

Как видно из кривых, ξ -потенциал имеет положительное значение, причем его величина в суспензии Ф-4МД в 2 раза выше, чем в суспензии Ф-4Д, что позволит получать более эффективные электролиты для нанесения катодных КЭП.

При этом изменение концентрации частиц в суспензиях Ф-4Д и Ф-4МД мало влияет на ξ -потенциал в интервале концентраций 16,5-162 г/л, что обусловлено

незначительным изменением их заряда, и только при десятикратном увеличении концентрации частиц наблюдается тенденция к снижению величины ξ - потенциала.

3.2 Изучение химических и физико-химических свойств твердых отходов производства фторированных углеродных материалов

На рисунке 3.6 представлены микрофотографии сажи Т900 с содержанием фтора 40% и 60% (масс.), а также фторированные волокна ТМ-4-22Р после размола.

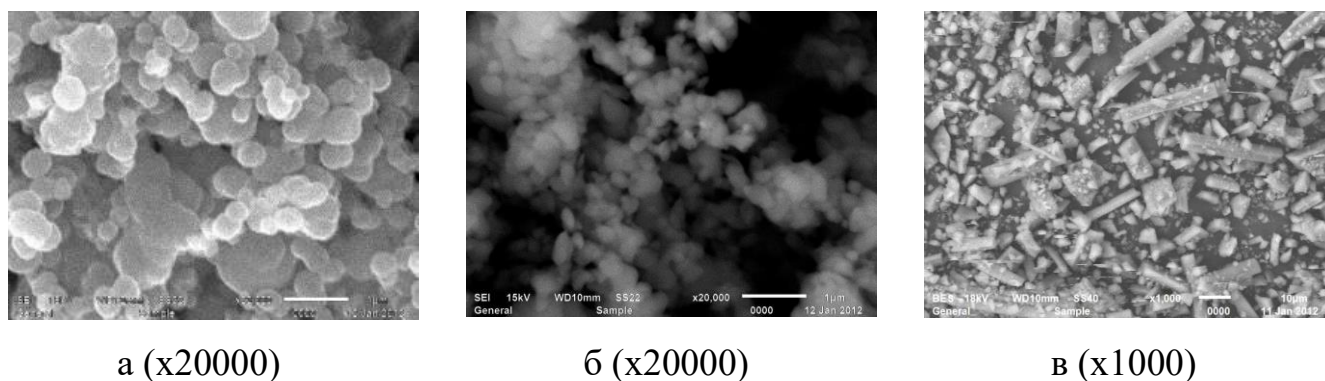


Рисунок 3.6 – Структура фторированных углеродных материалов: фторированная сажа Т900 (содержание фтора 60%) (а); фторированная сажа Т900 (содержание фтора 40%) (б); фторированные углеродные волокна после размола (в)

Частицы фторированной сажи Т900 (содержание фтора 60% масс.) представляют собой сферические образования с размером $0,245 \div 1$ мкм (таблица 3.7). Фторированная сажа Т900 (содержание фтора 40% масс.) имеет частицы неправильной формы с размером $0,09 \div 0,260$ мкм более темного цвета. Фторированные углеродные волокна характеризуются более крупным образованиями, чем у фторированной сажи Т900 с размером частиц, варьирующимся от $0,456$ до $1,698$ мкм. Длина частиц фторированных углеродных волокон составляет $4,959 \div 159,416$ мкм, толщина – $2,800 \div 8,323$.

Таблица 3.7 – Размер частиц продуктов и отходов ФУМ

Вещество	Размер частиц, мкм	Размер агломератов, мкм
фторированная сажа Т900 (содержание фтора 60%)	0,161-0,328	< 1,5
фторированная сажа Т900 (содержание фтора 40%)	0,181-0,224	1-3
фторированные углеродные волокна после размола	0,456-1,698	-

Примечание: «-» – отсутствуют.

3.3 Заключение по разделу

Исходя из приведенных результатов видно, что состав МР сложен. Выявлено, что в МР присутствуют углеводороды различного строения, а также их производные, содержащие в своем составе гидроксильные, карбонильные, карбоксильные аминные, амидные группы и их фторированные продукты, присутствие которых в МР объясняется использованием в технологии получения ФП фторПАВ. Электрофоретическая подвижность частиц в таких растворах позволяет предположить достаточно эффективное их использование в процессах получения КЭП.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

4.1 Влияние отходов производства фторполимеров на качественный и количественный состав р. Елховка

Первоначально был установлен вклад отходов производства в качественный и количественный состав р. Елховка за 2011-2014 года, приведенный на рисунке 4.1.

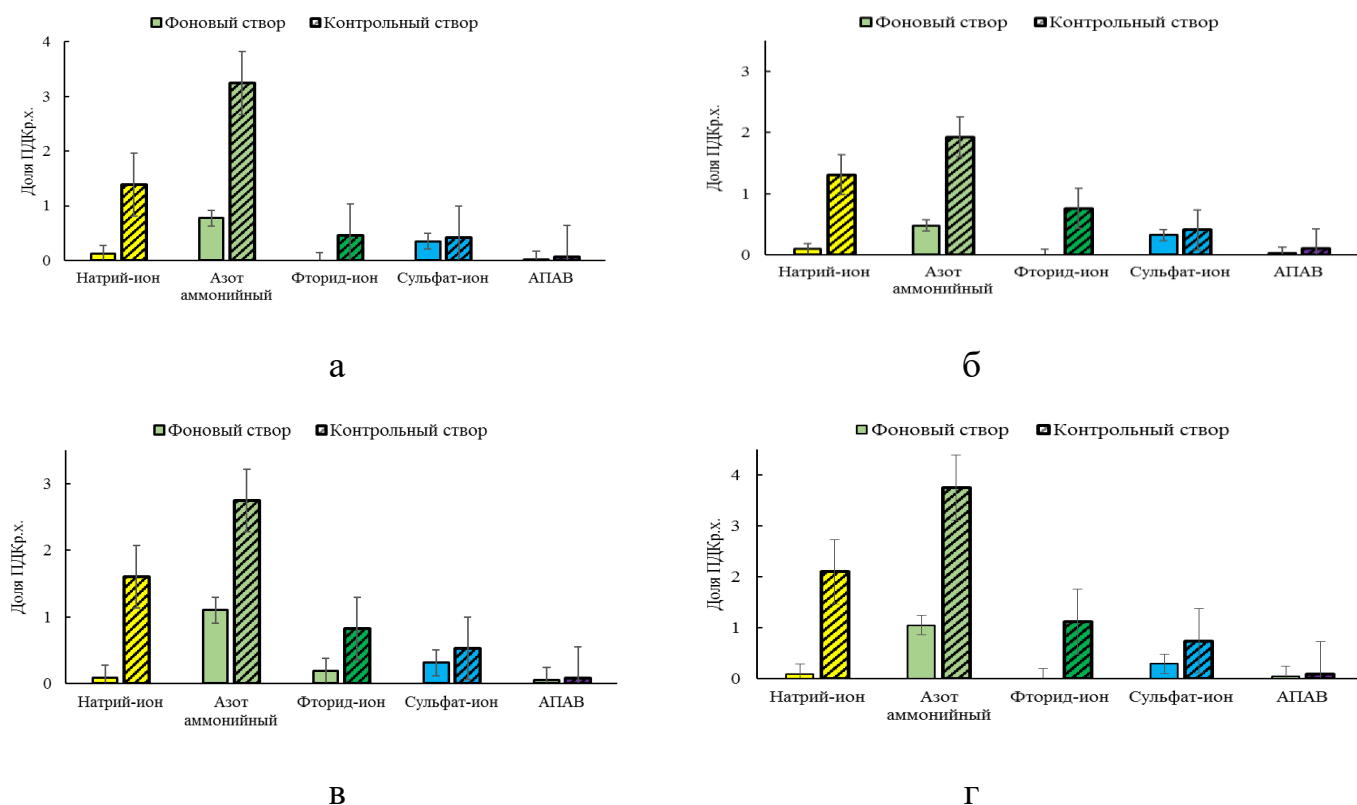


Рисунок 4.1 – Состояние р. Елховка по некоторым показателям качественного и количественного состава за 2011 (а), 2012 (б), 2013(в), 2014 (г) год

Как видно из рисунка 4.1, превышение ПДК в контрольном створе р. Елховка (500 м ниже выпуска сточных вод) наблюдается по таким компонентам, как натрий-ионам, азоту аммонийному и фторид ионам, причем наличие фторид

ионов говорит об изменении качественного состава вод р. Елховка. Такой вклад в ионный состав вод р. Елховка можно объяснить в основном наличием в МР остатков стабилизаторов и инициаторов процесса полимеризации, используемых при синтезе фторполимеров – так называемых суперПАВ.

4.2 Токсикометрия отходов производства фторполимеров

Для оценки токсичности МР производства ФП использовался метод биотестирования. В качестве объектов тестирования использовались организмы различной систематической принадлежности.

Испытуемые концентрации СКФ-26 – маточный раствор и его разведения 1:1, 1:50 и 1:100. В качестве контроля: в обоих случаях (для семян и ЦБ) – артезианская вода.

Совместно с д.б.н. Домрачевой Л.И. и аспирантом Елькиной Т.С. кафедры ботаники, физиологии растений и микробиологии Вятской ГСХА оценивалась токсичность МР с использованием альгологически чистые культуры ЦБ *Nostoc paludosum* Kütz штамм 18 из коллекции фототрофных микроорганизмов кафедры ботаники, физиологии растений и микробиологии Вятской ГСХА с титром клеток, не превышающем 10^6 мл.

При воздействии возрастающими концентрациями СКФ-26 на клетки ностока было установлено, что все концентрации являются токсичными (таблице 4.1).

У ЦБ определяли жизнеспособность клеток по дегидрогеназной активности с использованием трифенилтетразолий хлорида. Критерием жизнеспособности служило образование в живых клетках кристаллов формазана. Выявлено, что при воздействии МР происходит угнетение клеток *Nostoc paludosum* Kütz (рисунок 4.2). Так, при концентрации МР СКФ-26 1:1 обнаружена 100 % гибель клеток ЦБ.

Таблица 4.1 – Жизнеспособность клеток ЦБ (среднее значение $\pm$ стандартное отклонение) и индекс токсичности МР СКФ-26

Разведение	Живые клетки, %	Индекс токсичности	Эффект
контроль	98,10 $\pm$ 0,48	1	Норма
1:100	91,00 $\pm$ 1,18	0,92	Токсичность
1:50	68,20 $\pm$ 1,40	0,69	Токсичность
1:1	0	0	Токсичность
МР	0	0	Токсичность

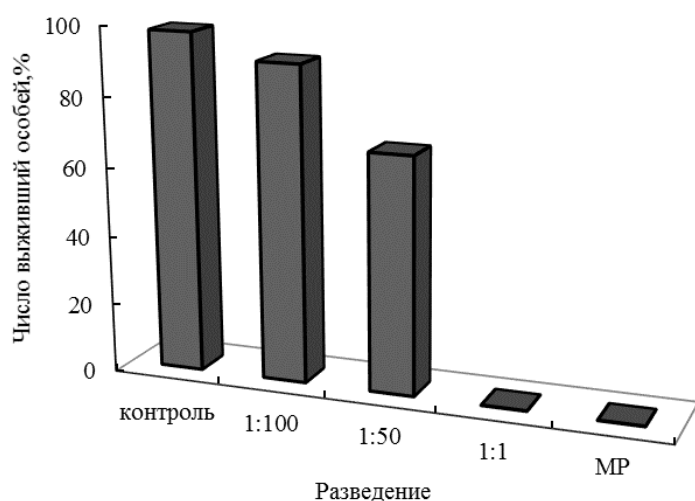
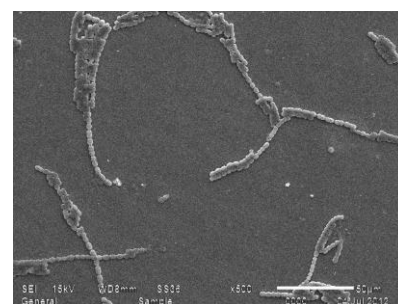
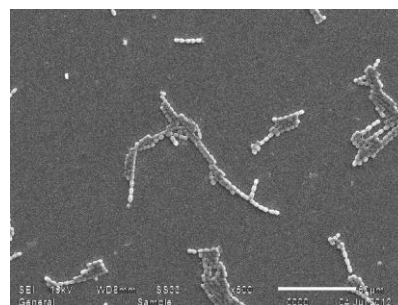


Рисунок 4.2 – Влияние разведений МР СКФ-26 на жизнеспособность клеток ЦБ *Nostoc paludosum* Kütz (%)



а (x500)



б (x500)

Рисунок 4.3 – Микрофотографии ЦБ полученные после воздействия на них артезианской воды (а) и МР СКФ-26 без разведения (б)

Под влиянием МР происходит укорачивание нитей ЦБ (рисунок 4.3), что характерно в случае возникновения неблагоприятных условий среды обитания.

Влияние МР СКФ-26 на рост и жизнедеятельность ЦБ отражается также в изменении элементного состава их клеток (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Элементный состав ЦБ (весовой, %)

Среда	С	О	Na	Mg	Ca	F
Артезианская вода	56.42	37.72	5.86	-	-	-
МР СКФ-26 при разведении 1:100	57.90	33.49	4.84	1.35	2.43	-
МР СКФ-26 при разведении 1:50	45.56	42.89	7.33	0.85	3.37	-
МР СКФ-26 при разведении 1:1	47.82	38.79	7.69	2.12	3.58	-
МР СКФ-26 без разведения	47.90	34.14	7.32	2.73	3.54	4.38

Примечание: «-» – не обнаружено

Как видно из таблицы 4.2, под влиянием МР СКФ-26 в клетках ЦБ происходит накопление Na, Mg и Ca, а в случае воздействия МР СКФ-26 без разведения выявлено присутствие фтора. Отмечающееся увеличение накопления металлов в ЦБ в присутствии МР свидетельствует о росте подвижности катионов и их транспорта через стенки клеточных мембран в результате благоприятной сольватации.

Daphnia magna Straus – ветвеусые рачки используются как тест-объект в водно-токсикологических исследованиях. Данный тест-организм является базовым объектом биотестирования. Они быстро адаптируются к лабораторным условиям и чувствительны к токсичным веществам.

Результаты оценки выживаемости простейших ракообразных *Daphnia magna* Straus в среде МР СКФ-26, МР СКФ-32 и МР Ф-4Д при различных разведениях представлены на рисунке 4.4.

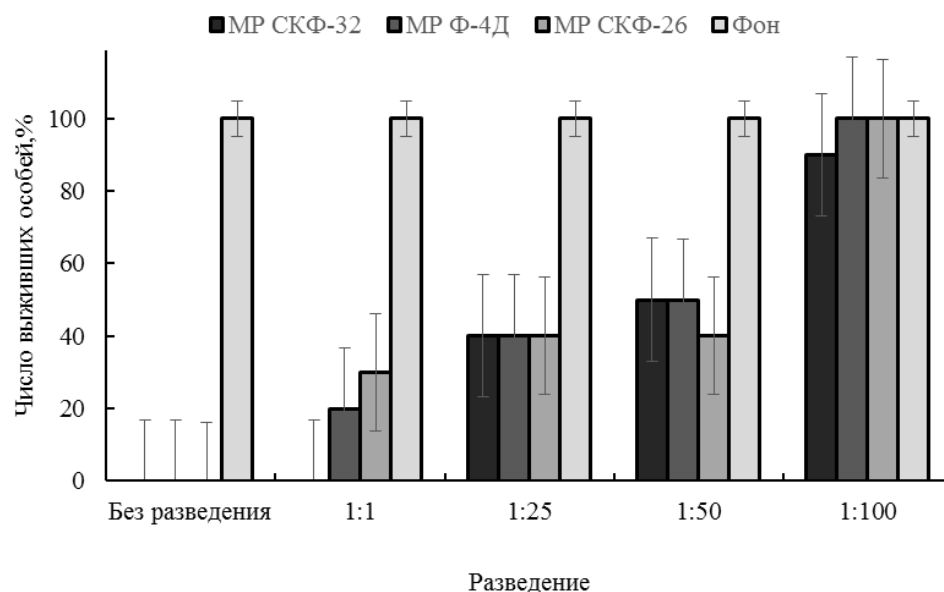


Рисунок 4.4 – Выживаемость простейших ракообразных *Daphnia magna* Straus в МР при различных разведениях

Изучая зависимость смертности дафний обнаружено, что при увеличении разведения МР СКФ-26 и МР СКФ-32 смертность дафний понижается, при этом МР СКФ-26, МР СКФ-32 и МР Ф-4Д проявляют острую летальную токсичность.

Установление среднего эффективного (летального) разбавления $ЭР_{50}(ЛР_{50})$ осуществлялось графическим способом, для чего было построена зависимость десятичного логарифма величины разведения МР от процента изменения гибели тест-объектов по отношению к контролю, переведенного в пробитную величину (рисунок 4.5).

$ЭР_{50}(ЛР_{50})$ устанавливается при 50 % гибели тест-объектов, что соответствует пробитной величине, равной 5.

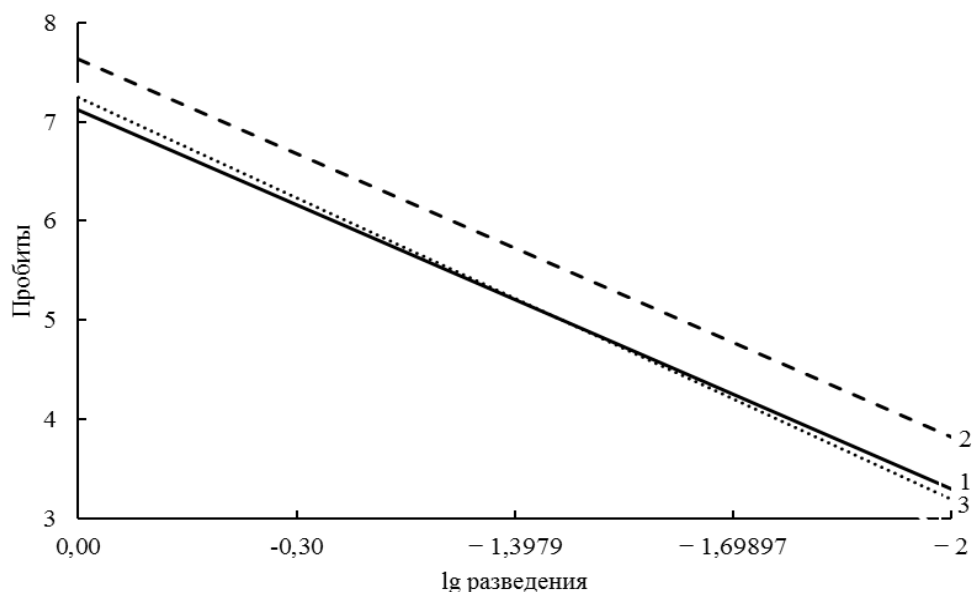


Рисунок 4.5 - Зависимость десятичного логарифма разбавления от пробитной величины

Таким образом, для МР СКФ-26 и МР Ф-4Д lg разбавления составляет -1,4679; для МР СКФ-32 – -1,6349, исходя из чего разбавление ЭР₅₀(ЛР₅₀) для МР СКФ-26 и МР Ф-4Д составляет 1:29,41; для МР СКФ-32 – 1:43,48.

Для оценки воздействия МР на живые системы была проведена исследования по влиянию МР на всхожесть, рост и развитие высших растений на примере горчицы белой и подсолнечника масленичного.

Результаты оценки всхожести представлены на рисунке 4.6.

При тестировании на токсичность МР при различных разведениях с использованием семян горчицы белой было установлено, что высшие растения менее восприимчивы к действию МР производства ФП, чем ЦБ и дафнии (рисунок 4.6)

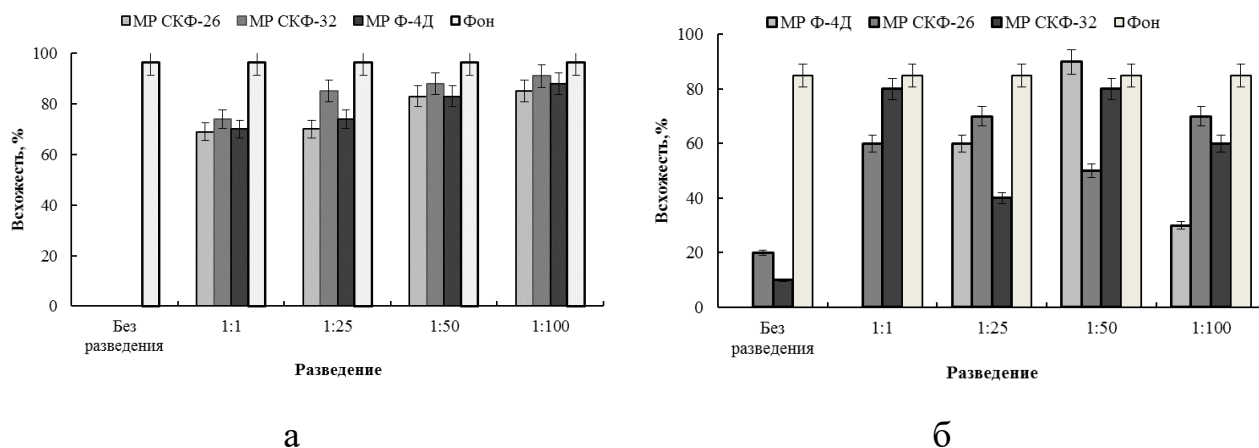


Рисунок 4.6 – Зависимость всхожести семян горчицы белой (а) и подсолнечника масленичного (б) от разведения МР

Ранее Филатовым В.Ю. был проведен мониторинг всхожести и роста растений на примере ячменя ярового сорта Эльф в почве, загрязненной компонентами парафино-фторопластовых отходов [11]. Закладка семян ячменя сорта Эльф осуществлялась в 2012 году в Даровском районе Кировской области. Почва – дерново-подзолистая супесчаная, рНКС1 не превышал 4,4. Содержание гумуса не выше 2%. Предварительно участок площадью 0,5 м² для каждого опыта был вскопан на глубину 25 см и выровнен. Посев производился на глубину 4 см. После посева в почву орошали водой, содержащей МР СКФ-26 и МР СКФ-32 в разведении с артезианской водой 1:100, 1:50, 1:1 и без разведения. В контроле для полива использовали артезианскую воду. Было выявлено существенное торможение развития растений, как в корневой, так и в наземной части (рисунок 4.7). При этом при воздействии неразведенного МР происходит практически полное угнетение развития растений, что связано с образованием на поверхности почвы, и непосредственно, на самих частях растений, микропленки, препятствующей проникновению необходимых веществ.

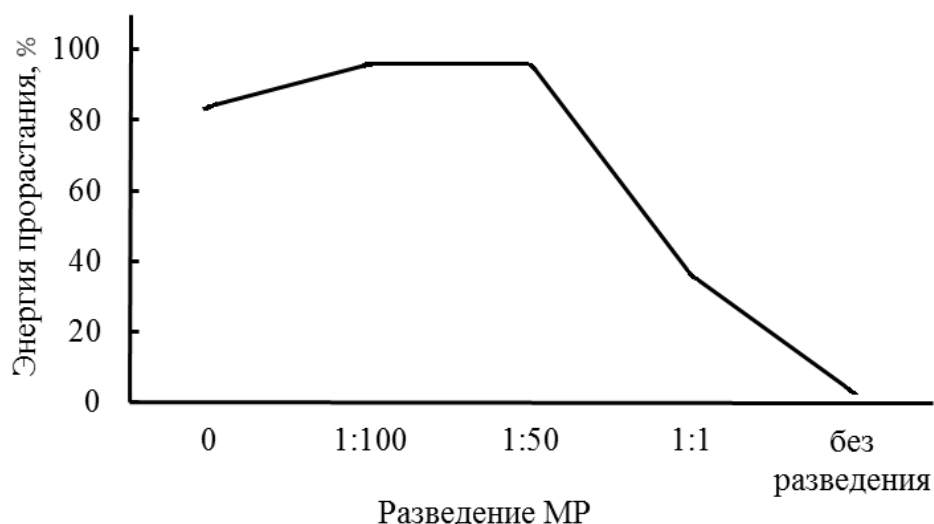


Рисунок 4.7 – Влияние МР на энергию прорастания семян ячменя сорта Эльф в зависимости от разведения [11]

Была проведена оценка воздействия МР на семена ячменя, полученные в ходе вышеописанного эксперимента. Определена всхожесть семян. Результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Всхожесть семян ячменя

Разведение МР	Семена	
	Взошло, %	Взошло с побегом, %
без разведения	100,00±2,27	80,00±2,27
1:1	91,13±1,86	42,50±2,48
1:50	100,00±1,86	40,50±1,86
1:100	80,00±3,10	31,50±3,10
Контроль	99,50±2,48	90,00±2,48

Из таблицы видно, что всхожесть семян во всех вариантах, кроме разведения 1:1 и 1:100, составляет 100 %. Число взошедших семян с побегом на третьи сутки, в случаях с МР и контрольным опытом, приблизительно равно, а в

случаях с разведениями 1:1, 1:50 и 1:100 находятся на одном уровне. Таким образом, МР повлияли на всхожесть ячменя.

Опасные свойства МР обусловлены наличием в их составе фторпроизводных углеводов, а также других химических веществ, используемых и образующихся в процессе получения суспензий фторопласта Ф-4Д и фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32. Также необходимо отметить, что угнетению всхожести и развития семян способствует образование на поверхности растений непроницаемой для внешней среды пленки, препятствующей проникновению необходимых веществ для их роста и развития.

4.2 Заключение по разделу

МР, поступая в р. Елховка вносят существенный вклад в количественное содержание таких ионов, как натрий, азот аммонийный и фторид ионам, причем наличие фторид ионов говорит об изменении качественного состава вод.

Результаты оценки токсичности МР показали, что наибольшую токсичность проявляют МР СКФ-26 и МР Ф-4Д, что вероятнее всего связано с большим размером частиц дисперсии в испытуемых средах, по сравнению с дисперсией МР СКФ-32.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Получение композиционного электрохимического покрытия цинк-фторполимер из кислых электролитов

В качестве апробации использования МР и вторичных суспензий при электролитическом получении КЭП цинк-ФП были выбраны кислые электролиты цинкования вследствие использования кислых растворов для гидрометаллургического выделения цинка из отходов цинковых катализаторов, используемых при получении ФП.

Для получения КЭП цинк-фторполимер (ГФП-ТФЭ) были приготовлены электролиты состава, представленного в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав электролитов

№	Растворитель	Состав, г/л	№	Растворитель	Состав, г/л
1	МР Ф-4Д	ZnSO ₄ - 120 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O – 30 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O – 50-100 Декстрин – 3	3	Вода	ZnSO ₄ - 120 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O – 30 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O – 50-100 Декстрин – 3
2	Вода + ГФП-ТФЭ	ZnSO ₄ - 120 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O – 30 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O – 50-100 Декстрин – 3 ГФП-ТФЭ - 24,5			

Процесс электролиза осуществлялся в электролитических ячейках согласно методике 2.2.3. Покрытие наносилось на сталь марки У9А.

Качество получаемых покрытий оценивалось по таким показателям как выход по току цинка ($ВТ_{Zn}$), доля дисперсной фазы в получаемых КЭП цинк-фторполимер, равномерность КЭП и отсутствие дендритов.

На рисунке 5.1 представлена зависимость $ВТ_{Zn}$ от плотности тока (i_k) для покрытий, получаемых из кислых электролитов цинкования с добавлением МР Ф-4Д и суспензии Ф-4МД.

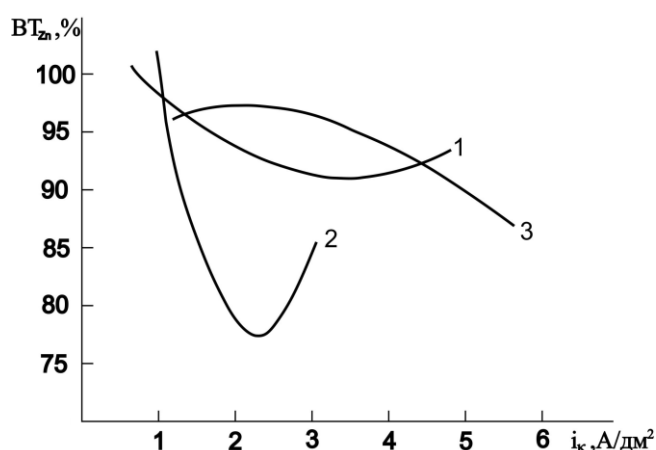


Рисунок 5.1 – Зависимость выхода по току Zn от плотности тока в электролите:

1 – электролит № 1; 2 – электролит № 2; 3 – электролит № 3

Из рисунка 5.1 видно, что при осаждении цинка из электролита № 3 наблюдается максимальный $ВТ_{Zn}$ равный 97% (кривая 3) в интервале плотностей тока 2,0-2,5 А/дм². При осаждении КЭП цинк - фторполимер наблюдается иная картина, а именно на зависимости i_k - $ВТ_{Zn}$ имеются минимумы. Причем в растворе № 2 минимум $ВТ_{Zn}$ равен 77% (кривая 2) при плотности тока в интервале 2,0-2,5 А/дм². А в растворе № 1 минимум значений $ВТ_{Zn}$ равен 91% (кривая 1) при плотности тока 3-3,5 А/дм².

Снижение $ВТ_{Zn}$ при нанесении КЭП, по-видимому, обусловлено присутствием значительного количества ПАВ, обеспечивающих перенапряжение выделения водорода на металле, и несколько меньшее их количество в растворе с ГФП-ТФЭ.

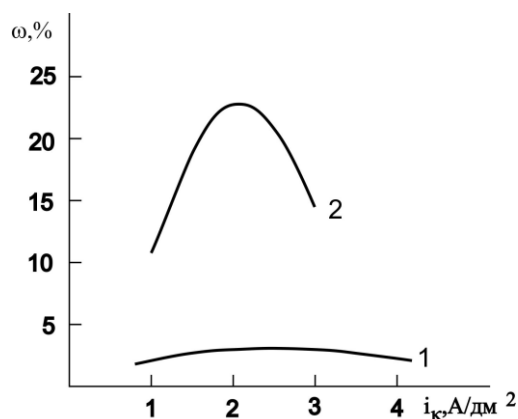


Рисунок 5.2 – Зависимость массовой доли ПТФЭ ω от плотности тока i_k в электролите:

1 – электролит № 1; 2 – электролит № 2

Из рисунка 5.2 видно, что массовая доля сополимера в КЭП ($\omega, \%$) в растворе № 2 возрастает с увеличением плотности тока от 1 до 2 А/дм², а затем падает (кривая 2). При использовании МР Ф-4Д содержание полимера в КЭП так же меняется по кривой с максимумом около 2,5 А/дм², но не превышает 3%, что на порядок ниже по сравнению с раствором № 2, во всем интервале плотностей тока (кривая 1). Это обусловлено разным размером частиц, различной кинематической вязкостью и присутствием различных ПАВ, находящихся в МР Ф-4Д и суспензии Ф-4МД.

При аналогичных плотностях тока максимальную толщину покрытия удается достигнуть в случае применения суспензии ФП (рисунок 5.3).

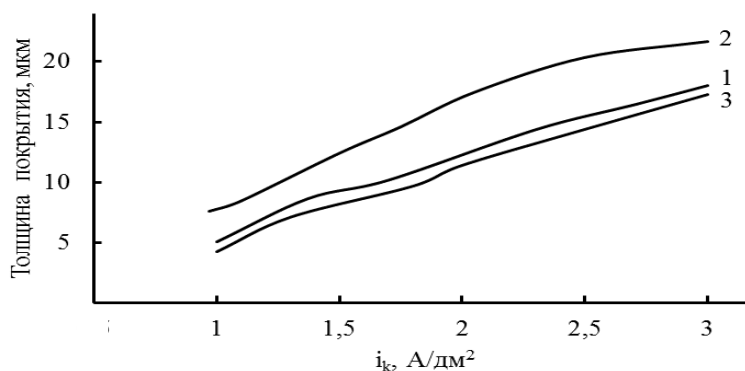


Рисунок 5.3 – Зависимость толщины покрытия от i_k : полученных из электролита №1 (1), электролита № 2 (2) и электролита № 3 (3)

В области оптимальных значений плотностей тока, выхода по току и содержания дисперсной фазы были проведены топографические исследования поверхности осадка (рисунок 5.4) с использованием микроскопа МБС-10 (х 16).

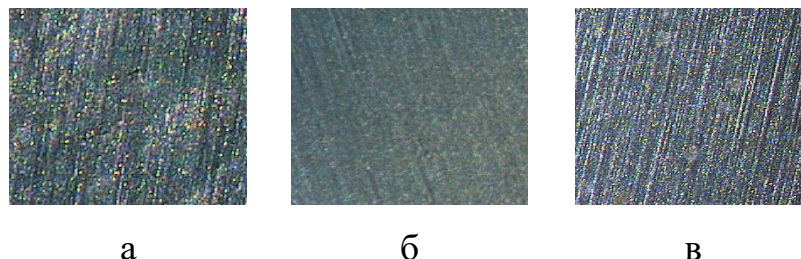


Рисунок 5.4 – Внешний вид КЭП, полученного при плотности тока равной 2 А/дм^2 из:

а – электролит № 1; б – электролит № 2; в – с электролит № 3

Оказалось, что поверхность КЭП имеет матовую, более ровную поверхность, чем покрытие из эталонного раствора, что обусловлено наличием дисперсной фазы, особенно это заметно в КЭП, полученное из электролита № 2, где доля полимера значительно выше, чем в электролите № 1.

Наиболее качественные покрытия получают при величине плотности тока от $1,5$ до 3 А/дм^2 – с дендритами малых размеров или без дендритов по краям образцов. Питтинг на поверхности покрытий, а также наводороживание отсутствуют вообще. В остальных случаях (при плотности тока более 3 А/дм^2) дендриты имеют большие размеры и встречается глубокий питтинг.

В процессе цинкования образуются крупнокристаллические покрытия (электролит № 3), что приводит к образованию между ними пустот, в которые могут проникнуть со временем агрессивная среда. В связи с этим введение ФП в электролиты процесса цинкования может привести к повышению не только антифрикционных, но и антикоррозионных свойств получаемых покрытий.

Процесс электролитического получения покрытий для изучения коррозионных свойств проводился в течение $0,5 \text{ ч}$ при плотности тока 2 А/дм^2 . Испытания на коррозионную стойкость этих покрытий (убыль массы образцов),

проводимые погружением образцов в 3 %-ный раствор NaCl и выдерживанием в агрессивной среде в течении 30 час, представлено на рисунке 5.5. Оказалось, что цинковое покрытие имеет наименьшую коррозионную стойкость – происходит значительная убыль массы покрытия во времени. Коррозия КЭП цинк-ПТФЭ (ГФП-ТФЭ) значительно ниже (примерно в 2 раза) и не зависит от вида дисперсной фазы.

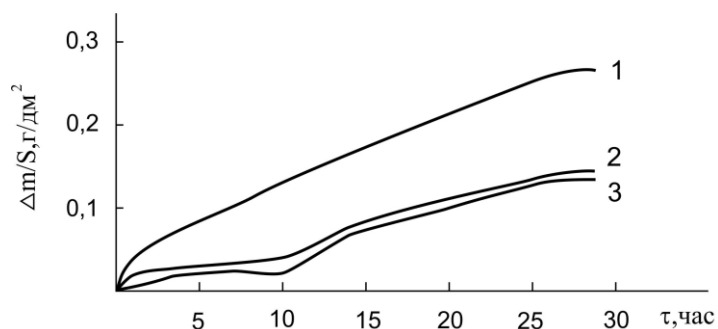


Рисунок 5.5 – Зависимость убыли массы покрытия от времени воздействия агрессивной среды:

1 – электролит на водной основе; 2 – электролит на основе МР; 3- электролит на основе Ф-4МД

Для получения данных о механизме электролиза процесса цинкования были сняты катодные поляризационные кривые на потенциостате Р-8 со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. С учетом ВТ рассчитаны парциальные ПК, представленные на рисунке 5.6. Полученные зависимости обработаны в полулогарифмических координатах, позволивших рассчитать константы уравнения Тафеля. Результаты приведены в таблице 5.2.

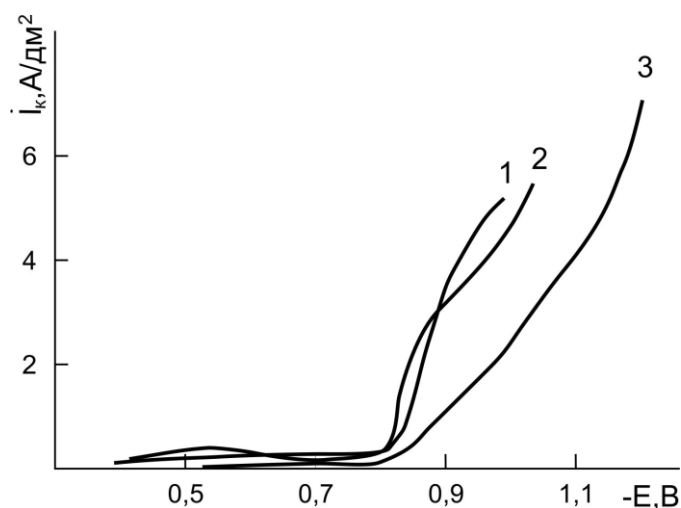


Рисунок 5.6 – Катодные поляризационные кривые:

1 – электролит № 1; 2 – электролит № 2; 3 – электролит № 3

Таблица 5.2 – Константы уравнения Тафеля

№ электролита	a , В	b
1	-0,78	0,21
2	-1,10	0,13
3	-1,10	0,25

Оказалось, что в водном растворе константа «а» составляет 0,78 В. В растворах с ПТФЭ (№ 2) ГФП-ТФЭ (№ 3) перенапряжение выделения цинка на катоде возрастает на 0,32 В. По-видимому, повышение перенапряжения выделения цинка в присутствии дисперсной фазы обусловлено в основном формированием вблизи электрода слоев дисперсной фазы, имеющих различную проницаемость аквакомплексов цинка типа $[Zn (H_2O)_6]^{2+}$ и препятствующих адсорбции ПАВ вследствие собственных высоких сорбционных свойств.

Судя по константе «в» скорость разряда комплексных ионов цинка не зависит от составов исследуемых растворов.

Изучение РС данных электролитов показало, что она невелика и составляет порядка 20-22 % (таблица 5.3), в результате чего толщина таких покрытий недостаточно равномерна.

Таблица 5.3– Рассеивающая способность в кислых электролитах получения КЭП

№ электролита	РС, %
1	22,69±0,16
2	20,96±0,27

5.2 Получение композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер (фторуглеродный материал) из хлористо-аммонийных электролитов

Получение композиционного электрохимического покрытия цинк-фторполимер с использованием жидких отходов производства фторполимеров. Для получения более равномерных покрытий с использованием МР, а также вторичных суспензий были опробованы хлористо-аммонийные электролиты, отличающиеся более высокой РС следующего состава (таблица 5.4)

Таблица 5.4 – Состав исходного хлористо-аммонийного электролита

№ электролита	Состав электролита	Условия нанесения
1	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 25 г/л;	t, °С – 18-25; рН 5-5,5; катодная плотность тока- 2-2,5 А/дм ²

Исследование влияния МР СКФ-26, МР СКФ-32, МР Ф-4Д и суспензий Ф-4Д и Ф-4МД на процесс получения КЭП цинк-фторполимер осуществлялось при помощи математического планирования экспериментов. Параметром оптимизации процесса нанесения покрытия выбран выход по току цинка ($ВТ_{Zn}$). При этом проводилась качественная оценка поверхности, а также измерение

внутреннего напряжения (ВН), возникающего в покрытии, микротвердости и коррозионной стойкости.

Заданные уровни факторов и интервалы варьирования приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Уровни и интервалы варьирования факторов для матриц планирования полного факторного эксперимента

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования	Размерность
	нижний (-1)	средний (0)	верхний (+1)		
Хлористый цинк (x_1)	30	65	100	35	г/л
Борная кислота (x_2)	25,0	27,5	30,0	2,5	г/л
Добавка (x_3):					
или МР СКФ-26	0	500	1000	500	мл/л
или МР СКФ-32	0	500	1000	500	мл/л
или МР Ф-4Д	0	500	1000	500	мл/л
или суспензия Ф-4Д	0	5	10	5	г/л
или суспензия Ф-4МД	0	5	10	5	г/л

В ходе экспериментов и последующих математических расчетов для определения их воспроизводимости, значимости коэффициентов регрессии и адекватности модели были найдены уравнения регрессии для каждого типа добавки в электролит, представленные в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Уравнения регрессии с учетом значимости коэффициентов

Тип добавки	Уравнение регрессии
МР СКФ-26	$y = 94,57 + 4,10 \cdot x_1 - 1,88 \cdot x_2 + 1,85 \cdot x_3 - 4,16 \cdot x_1 x_3$
МР СКФ-32	$y = 97,50 - 1,81 \cdot x_1 x_2 x_3$
МР Ф-4Д	$y = 97,1 - 1,17 \cdot x_3 + 1,48 \cdot x_1 x_2$
Суспензия Ф-4Д	$y = 92,66 + 5,73 \cdot x_1 + 4,11 \cdot x_1 x_2 - 2,53 \cdot x_1 x_3 + 2,72 \cdot x_2 x_3 + 2,67 \cdot x_1 x_2 x_3$
Суспензия Ф-4МД	$y = 96,92 + 1,13 x_1$

На основании полученных уравнений проведено крутое восхождение, которое позволило определить оптимальные составы электролитов для получения качественного КЭП, представленные в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – составы электролитов

№ электро-лита	Состав электролита	ВТ _{Zn} , %	№ электро-лита	Состав электролита	ВТ _{Zn} , %
2	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 25 г/л; ВДФ-ГФП - 0,3 г/л.	95-99	5	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 30 г/л; ПТФЭ - 10 г/л.	86-99
3	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 25 г/л; ТФХЭ-ВДФ - 0,52 г/л.	93-99	6	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 30 г/л; ТФЭ-ГФП - 10 г/л.	88-98
4	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 25 г/л; ПТФЭ - 0,52 г/л (МР Ф-4Д)	93-99			

ВТ_{Zn} в этих электролитах составлял порядка 88-99 % мас. Доля дисперсной фазы при введении в электролит МР любого состава не превышала 4,6 %, при использовании в качестве добавок суспензий Ф-4Д и Ф-4МД она возрастала до 11 %. На рисунке 5.7 представлены микрофотографии полученных покрытий, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510.

Полученные покрытия с добавкой МР имели светло-серебристую, блестящую поверхность с микрошероховатостью и мелкой пористостью внешнего слоя. При использовании в качестве дисперсной фазы ПТФЭ – покрытия темно-серые, имеющие некоторую шероховатость по всей поверхности. Использование ТФЭ-ГФП давало светло-серые, равномерные, гладкие покрытия.

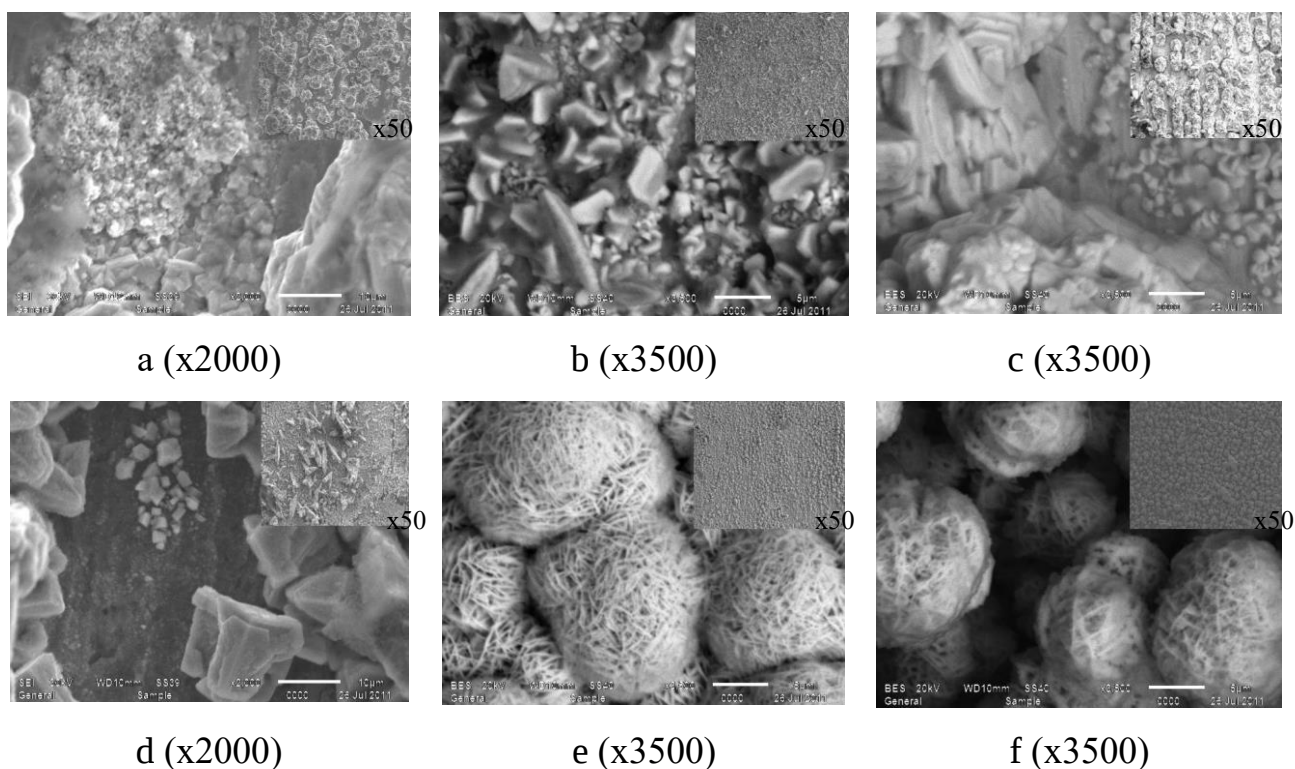


Рисунок 5.7 – Микрофотографии покрытий, полученных:

а – из электролита №1; б – из электролита №2; в – из электролита №3; д – из электролита №4; е – из электролита №5; ф – из электролита №6

Особый интерес вызвали покрытия, полученные из электролитов с высоким содержанием цинка, а также с добавлением суспензий Ф-4Д и Ф-4МД, так как их поверхность отличается от покрытий, полученных из электролитов оптимального состава.

На рисунке 5.8 представлен внешний вид покрытий, полученных из электролитов с добавлением суспензий Ф-4Д и Ф-4МД и высокой концентрацией цинка, составы которых представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Состав электролитов

№ электролита	Состав	№ электролита	Состав
7	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 100 г/л; борная кислота - 30 г/л; ПТФЭ - 10 г/л.	8	хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 100 г/л; борная кислота - 25 г/л; ТФЭ-ГФП - 10 г/л.

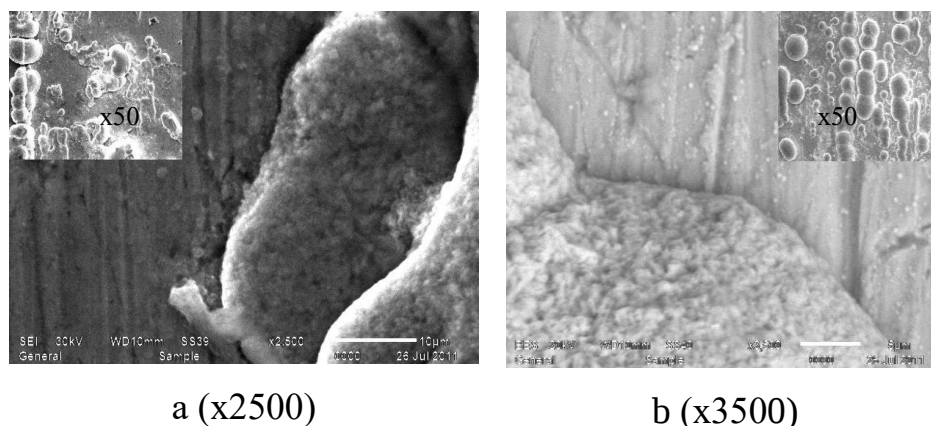
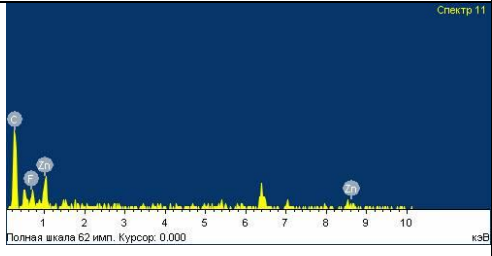


Рисунок 5.8 – Микрофотографии покрытий полученных:
а – из электролита № 7, б – из электролита №8

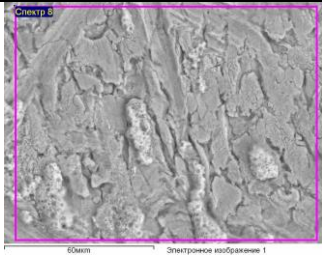
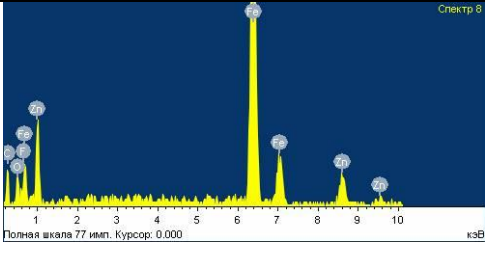
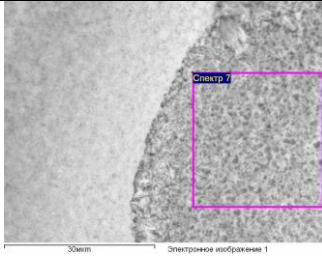
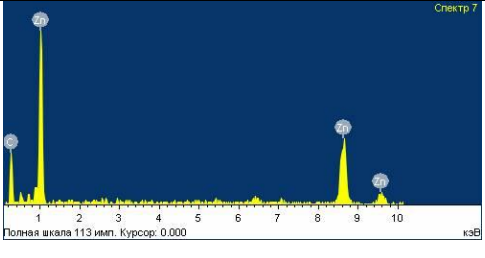
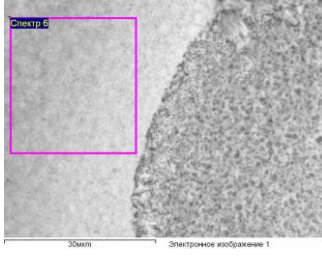
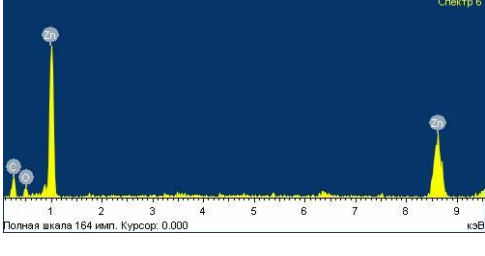
Как видно из рисунка, поверхность покрыта продольными полосами с шишковидными наростами. Оказалось, что при осаждении этих КЭП $ВТ_{Zn}$ максимален (99,9 %), а содержание дисперсной фазы находится в интервале 1,7-4,6 мас %.

При более подробном анализе поверхности КЭП, полученных из электролитов с высоким содержанием цинка установлено, что элементный состав покрытия неоднороден и отличается в зависимости от образуемой на поверхности структуры (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – спектральный анализ поверхности КЭП

№ электролита	Элемент поверхности	Спектр	Элементный состав	
			Весовой, %	Атомный, %
1	2	3	4	5
7			C - 80,04 F - 15,10 Zn - 4,86	C - 88,46 F - 10,55 Zn - 0,99

Продолжение таблицы 5.9

1	2	3	4	5
8			C - 28,30 O - 11,29 F - 3,08 Fe - 49,06 Zn - 8,27	C - 55,71 O - 16,68 F - 3,84 Fe - 20,77 Zn - 2,99
			C - 67,58 Zn - 32,42	C - 91,90 Zn - 8,10
			C - 44,31 O - 14,71 Zn - 40,98	C - 70,46 O - 17,57 Zn - 11,97

По методике, указанной в пункте 2.2.4, определены внутренние напряжения (ВН) в КЭП цинк-фторполимер, полученные из электролитов оптимального состава.

В покрытии, полученном из исходного хлористо-аммонийного электролита, ВН не возникло. В электролитах с добавками МР СКФ-26, МР СКФ-32, МР Ф-4Д и суспензий Ф-4Д и Ф-4МД возникает ВН сжатия (рисунок 5.9). ВН возникает при небольшой толщине покрытия и затем практически не изменяется по величине при осаждении последующих слоев. Величина ВН незначительная для всех видов исследуемых КЭП и не превышает 1 Па.

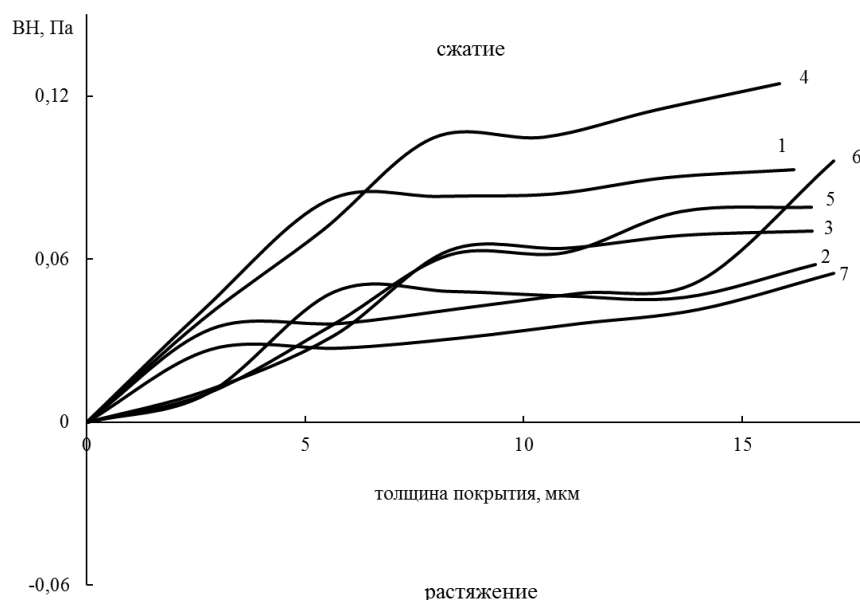


Рисунок 5.9 – ВН КЭП цинк-фторполимер, полученного из:

1 – электролита №2; 2 – электролита №3; 3 – электролита №4, 4 – электролита №5; 5 – электролита №6, 6 – электролита №7, 7 – электролита №8

Покрyтия были подвергнуты испытанию на коррозионную стойкость (убыль массы) в 3 %-ном растворе NaCl. Процесс электролитического получения покрyтий для изучения коррозионных свойств проводился в течение 1 ч при плотности тока 2 - 2,5 А/дм².

Результаты уменьшения массы покрyтия от времени представлены на рисунке 5.10.

При сравнении полученных результатов с данными для покрyтия из хлористо-аммонийного электролита без добавок оказалось, что наименее коррозионностойкими являются покрyтия, полученные из электролитов с добавкой МР СКФ-26, пятна коррозии стали появляться на них после 143,8 ч испытаний. Покрyтие с добавкой суспензии Ф-4МД оказалось коррозионно-устойчивее. Первые признаки разрушения наблюдались через 482,7 ч испытаний.

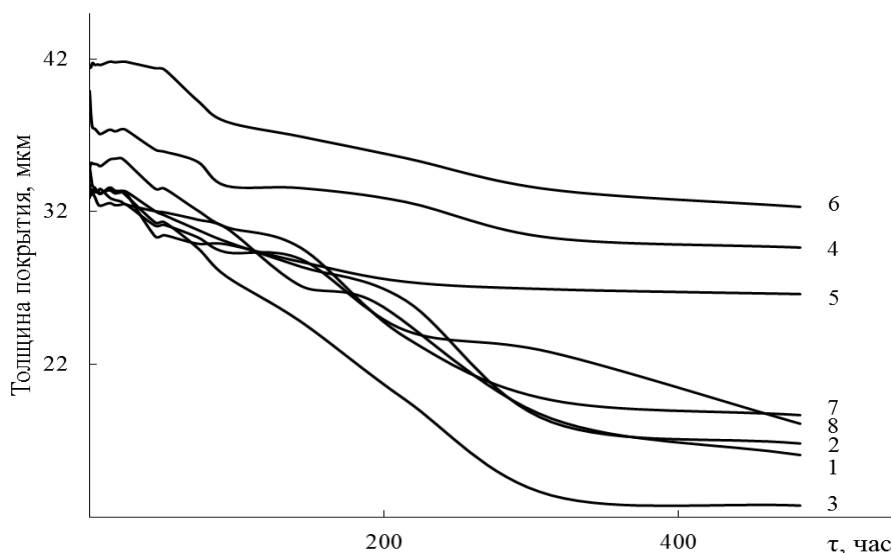


Рисунок 5.10 – Зависимость убыли массы покрытия от времени для покрытий, полученных из:

1 – электролита №1; 2 – электролита №2; 3 – электролита №3, 4 – электролита №4; 5 - электролита №5, 6 – электролита №6, 7 – электролита №7, 8 – электролита №8

Через 549,3 ч испытаний стали появляться пятна коррозии и на покрытиях, полученных из электролита №5 (с добавкой суспензии Ф-4Д), приблизительно при таком же значении времени (531,4 ч) появились пятна коррозии и на покрытии, полученном из электролита №4 (на основе МР Ф-4Д). Наиболее коррозионно-устойчивым оказалось покрытие, полученное из электролита №3 (на основе МР СКФ-32). Первые пятна коррозии появились после 622 ч испытаний. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают КЭП, полученные из электролитов с добавлением суспензии Ф-4Д и Ф-4МД при значительном содержании цинка в электролите. Это объясняется тем, что полученные КЭП цинк-фторопласт практически безпористые.

Из рисунка 5.10 видно также, что КЭП цинк-фторопласт обладают различной эффективностью защиты металлической подложки от коррозии. Покрытия, полученные из электролитов №5, №6, №7 характеризуются наименьшей убылью массы во времени, что связано с проявлением защитного

действия частиц фторопласта. Для КЭП цинк-фторопласт, полученных их электролитов №2, №3, №4 наблюдается значительное снижение массы покрытия, что обусловлено защитным действием цинка.

В образующихся КЭП цинк-дисперсная фаза, получаемых из хлористо-аммонийных электролитов цинкования с добавлением МР, микротвердость (HV) практически не меняется и составляет 80-100 кгс/мм²:

На рисунке 5.11 представлены зависимости HV от доли дисперсной фазы (ω) для КЭП цинк-дисперсная фаза, полученных из хлористо-аммонийных электролитов цинкования с добавлением суспензий Ф-4Д и Ф-4МД.

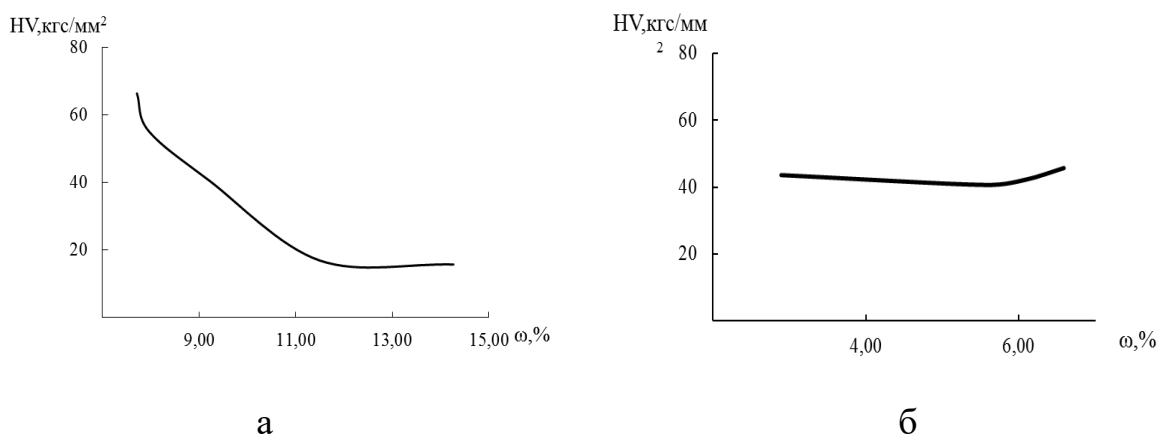


Рисунок 5.11 – Зависимость HV от доли ω для:
а – КЭП цинк-ПТФЭ, б – КЭП цинк-ГФП-ТФЭ

Как видно из рисунка, незначительное содержание частиц ПТФЭ и ГФП-ТФЭ приводит к увеличению HV вследствие формирования более упорядоченной и мелкокристаллической структуры КЭП. Дальнейшее увеличение доли дисперсной фазы в КЭП цинк-ПТФЭ приводит к снижению HV за счет включения в поверхность более крупных частиц полимера, а для КЭП цинк-(ГФП-ТФЭ) к незначительному увеличению, что вероятно связано с образованием более равномерной поверхностной структуры.

Для получения данных о кинетике процесса электролиза при формировании КЭП в хлористо-аммонийных и щелочных электролитах, как наиболее

оптимальных для получения КЭП цинк-фторполимер, были сняты катодные поляризационные кривые. Предварительно были определены зависимости выхода по току цинка ($ВТ_{Zn}$) от катодной плотности тока (i_k), необходимые для построения парциальных КПК. Результаты, полученные их хлористо-аммонийных электролитов приведены на рисунке 5.12.

Как видно из рисунка 5.12, максимальный $ВТ_{Zn}$ во всех электролитах наблюдается в области плотностей тока 0,7-1,5 А/дм². Наибольшее снижение $ВТ_{Zn}$ в зависимости от i_k характерно для электролитов с добавлением суспензий Ф-4Д и Ф-4МД, что обусловлено большим содержанием фторполимеров в электролитах и как следствие - более интенсивным включением их в КЭП (рисунок 5.13).

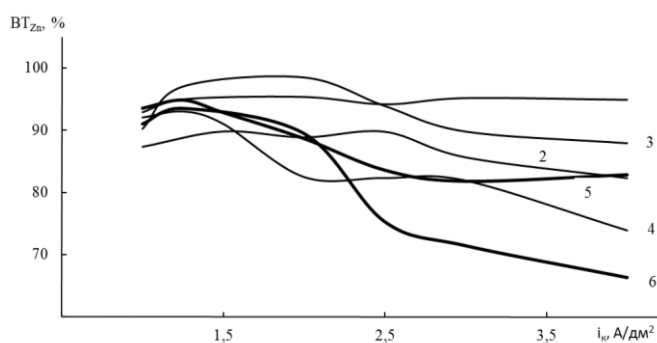


Рисунок 5.12 – Зависимость $ВТ_{Zn}$ от i_k в хлористо-аммонийных электролитах с добавлением: 1 – МР СКФ-26; 2 – МР СКФ-32; 3 – МР Ф-4Д; 4 – суспензии Ф-4Д; 5 – суспензии Ф-4МД; 6 – без добавок

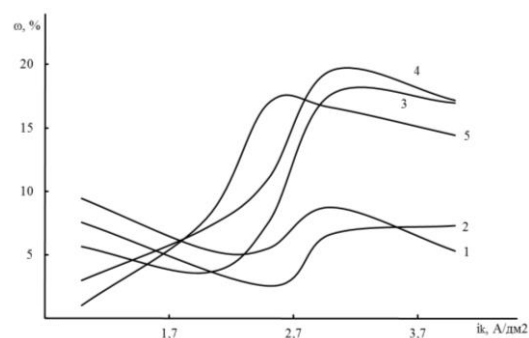


Рисунок 5.13 – Зависимость массовой доли дисперсной фазы (ω , %) от i_k : 1 – МР СКФ-26; 2 – МР СКФ-32; 3 – МР Ф-4Д; 4 – суспензии Ф-4Д; 5 – суспензии Ф-4МД

С учетом $ВТ_{Zn}$ рассчитаны парциальные поляризационные кривые, представленные на рисунках Б.1 и Б.2 Приложения Б.

Из рисунков видно, что с увеличением плотности тока на КПК выделения цинка отсутствуют предельные токи – ток монотонно возрастает с увеличением потенциала.

Полученные зависимости обработаны в полулогарифмических координатах, позволивших рассчитать константы уравнения Тафеля.

В интервалах от -0,7 до -1,1 В на КПК имеются тафелевские участки. При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается выход кривых на тафелевские участки с более высокими угловыми коэффициентами. Полученные в ходе построений тафелевский зависимости значения констант уравнения Тафеля представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Значения коэффициентов в уравнении Тафеля для восстановления ионов Zn^{2+}

Электролит	-a, В	b
1	1,08	0,10
2	1,09	0,10
3	1,04	0,12
4	1,07	0,10
5	1,16	0,11
6	1,19	0,16
7	1,12	0,10
8	1,11	0,12

Из таблицы видно, что для процесса восстановления ионов Zn^{2+} константы «а» и «b» слабо зависят от состава электролита. Величина «а» превышает 1 В, что соответствует теоретическому. Величина «b» близка к 0,12, что так же соответствует теоретическому значению, когда лимитирующей стадией является стадия разряда. Таким образом, введение ФП в электролиты не влияет существенным образом на кинетику процесса электролиза.

Для выбранных электролитов была определена РС. Полученные величины РС указаны в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Величины РС электролитов

Электролит	Величина РС, %	Электролит	Величина РС, %	Электролит	Величина РС, %
1	68,12±0,27	4	55,34±0,55	7	45,01±0,09
2	43,09±0,11	5	30,07±0,23	8	83,26±0,13
3	61,48±0,37	6	43,95±0,30		

Из таблицы видно, что наибольшей РС обладает электролит №8 с добавкой суспензии Ф-4МД (83,4 %). Наименьшей – электролит №5 с добавкой суспензии Ф-4Д (30,3 %). В остальных электролитах РС низкая и лежит в пределах 40- 60 %.

При исследовании влияния МР различного состава на процесс электроосаждения КЭП цинк-фторполимер, было установлено, образуется КЭП с незначительной долей дисперсного наполнителя в покрытии. Поэтому следующей стадией исследования возможности применения МР в процессе получения КЭП стало исследование влияния концентрированного МР СКФ-26 на свойства получаемых КЭП цинк-ВДФ-ГФП.

Для исследования влияния МР СКФ-26 (конц.) на процесс получения КЭП цинк-ВДФ-ГФП было проведено математическое планирование экспериментов. Фактором оптимизации процесса нанесения покрытия был выбран выход по току цинка ($ВТ_{Zn}$) и качество покрытия. Уровни и факторы варьирования представлены в таблицах 5.12.

Таблица 5.12 – Уровни и интервалы варьирования факторов для матриц планирования полного факторного эксперимента 2^3

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования	Размер ность
	нижний (-1)	средний (0)	верхний (+1)		
Хлористый цинк (x_1)	30	65	100	35	г/л
Добавка (x_2): МР СКФ-26	0	5	10	5	мл/л
Плотность тока (x_3)	1	3	5	2	

В ходе экспериментов и последующих математических расчетов для определения их воспроизводимости, значимости коэффициентов регрессии и адекватности модели были найдены уравнения регрессии для каждого типа добавки в электролит.

На основании полученных уравнений проведено крутое восхождение, которое позволило определить оптимальные составы электролитов для получения качественного КЭП цинк-фторполимер.

Был установлен оптимальный состав электролита и условия получения КЭП цинк-фторполимер, представленные в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Оптимальный состав электролита и условия получения КЭП цинк-фторполимер

Состав электролита	Условия получения
хлорид аммония – 190 г/л; хлорид цинка - 30 г/л; борная кислота - 25 г/л; ВДФ-ГФП - 0,3 г/л.	Температура - $18 \div 35$ °С рН $5,0 \div 5,5$ плотность тока – $3-5$ А/дм ²

Были проведены исследования полученных образцы покрытий на микротвердость. Установлено, что значения микротвердости находятся на уровне цинковых покрытий и КЭП цинк-фторполимер, полученных из электролитов с добавлением МР СКФ-26. СКФ-32 и МР Ф-4Д и составляет 80-100 кгс/мм².

Испытание покрытий на коррозионную стойкость проводилось в 3 %-ном растворе NaCl. Процесс электролитического нанесения покрытий для изучения коррозионных свойств проводился в течение 1 ч ($\delta = 30$ мкм). Исследования коррозионной стойкости полученных КЭП цинк-ВДФ-ГФП показали увеличение защитных свойств покрытий на 10-15%.

В ходе экспериментов было обнаружено, что процесс формирования КЭП характеризуется стадийностью процессов. Закрепление дисперсной фазы на поверхности происходит за счет обволакивания центров кристаллизации

дисперсной пленкой, и последующим оседанием цинка на данных поверхностях, что показано на примере КЭП цинк-ВДФ-ГФП (рисунок 5.15).

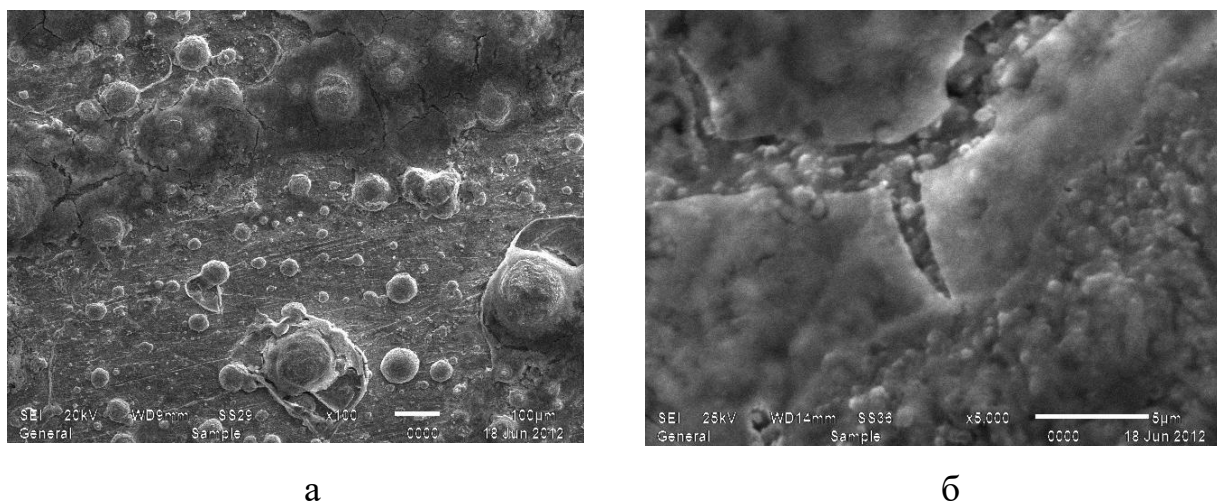


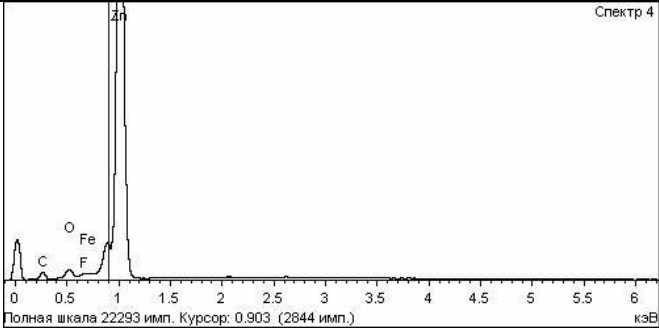
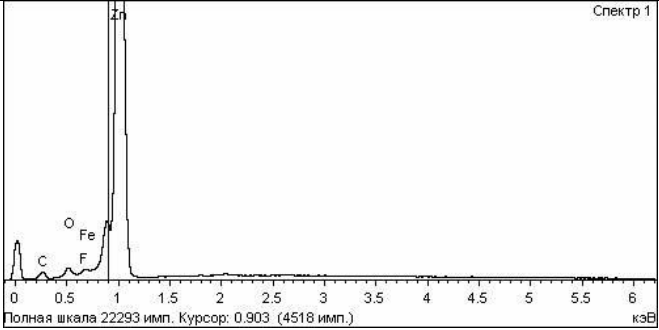
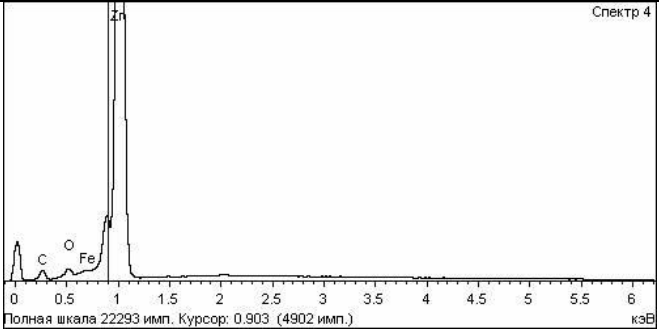
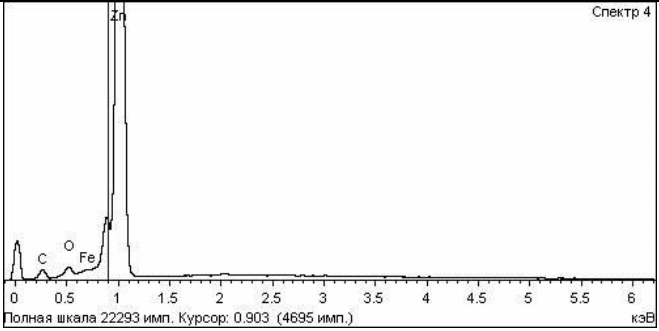
Рисунок 5.15 – КЭП цинк-ВДФ-ГФП, полученное после 5 минут эксперимента:

а – при увеличении $\times 100$; б – при увеличении $\times 5000$

В таблице 5.14 представлены результаты спектрального анализа поверхности КЭП цинк-ВДФ-ГФП, полученных при различном времени электролиза.

Атомный состав КЭП цинк-ВДФ-ГФП характеризуется содержанием таких элементов как С, О и Zn. Минимальное содержание цинка в покрытии наблюдается при времени электролиза в 5 минут, что вероятнее всего связано с протеканием одновременно нескольких процессов в приэлектродном слое. Содержание атомов Fe объясняется незначительной толщиной покрытия, вследствие чего при исследовании поверхности КЭП методом сканирующей электронной микроскопии происходит «пробитие» не только самого композиционного покрытия, но и стальной подложки, содержащей в своем составе до 97 % Fe и около 1 % С.

Таблица 5.14 – Спектральный анализ поверхности КЭП

Время электролиза	Спектр	Элементный состав		
		Элемент	Весовой, %	Атомы, %
5 минут		C	8,10	30,37
		O	2,80	7,91
		Fe	2,05	1,66
		Zn	87,05	60,08
10 минут		C	6,02	24,66
		O	1,89	5,83
		Fe	1,23	1,08
		Zn	90,87	68,45
15 минут		C	6,53	26,13
		O	2,17	6,54
		Fe	1,16	1,00
		Zn	90,14	66,33
20 минут		C	7,02	27,73
		O	2,06	6,10
		Fe	0,37	0,31
		Zn	90,56	65,86

В зависимости от времени электролиза меняется и толщина покрытия. Можно отметить, что максимальное включение ФП происходит именно в первые

минуты электролиза, о чем свидетельствуют данные энергодисперсионного анализа (рисунок 5.16).

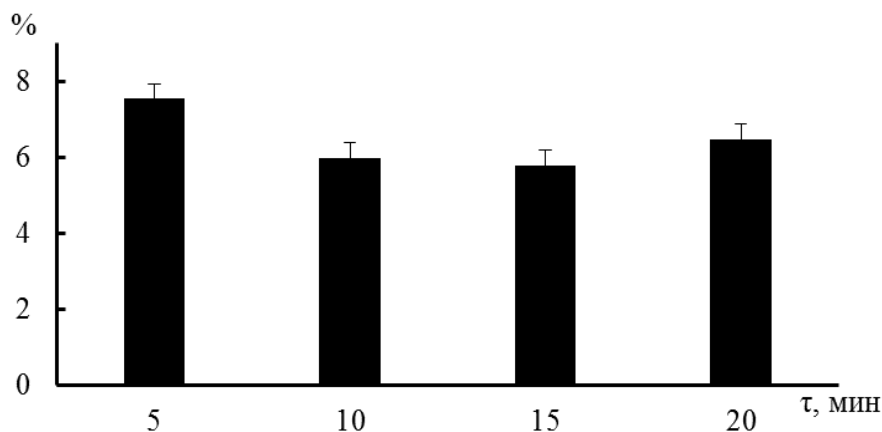


Рисунок 5.16 – Весовое содержание углерода в КЭП цинк-ВДФ-ГФП в зависимости от времени электролиза.

Получение композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер-фторуглеродный материал. Еще одним способом увеличения количества дисперсных частиц в КЭП цинк-ФП является введение в состав электролитов фторуглеродных материалов (ФУМ).

Исследование влияния ФУМ на процесс получения КЭП на основе цинка осуществлялось с помощью математического планирования экспериментов. Фактором оптимизации выбран выход по току цинка и внешний вид поверхности покрытия. Уровни факторов и интервалы варьирования для электролитов с добавлением различных ФУМ представлены в таблице 5.15. При этом в состав электролитов вводилось постоянное количество ФУМ в размере 1 г/л. Процесс электролиза осуществлялся при постоянном перемешивании для предотвращения оседания частиц ФУМ. Введения ФУМ в электролиты цинкования требовалось предварительное смачивание частиц ФУМ в этаноле для снижения гидрофобности.

Таблица 5.15 – Уровни факторов и интервалы их варьирования для матрицы планирования полного факторного эксперимента 2^3 для электролита с добавкой отхода фторволокна после помола (или фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 60 и 40 %))

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования	Размерность
	нижний (-1)	средний (0)	верхний (+1)		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	100	110	120	10	г/л
NH_4Cl	100	200	300	100	г/л
Плотность тока, D_k	1	3	5	2	А/дм ²

Исследование совместного влияния МР и ФУМ на процесс получения КЭП на основе цинка также осуществлялось методом математического планирования.

В таблице 5.16 представлены уровни факторов и интервалы их варьирования.

Таблица 5.16 – Уровни факторов и интервалы их варьирования для матрицы планирования полного факторного эксперимента 2^4 для электролита с добавкой фторированной сажи марки Т900 (содержание фтора 40 %) и МР

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования	Размерность
	нижний (-1)	средний (0)	верхний (+1)		
ZnCl_2	30	65,0	100	35,0	г/л
Отход фторирования (содержание фтора 40%)	1	5,5	10	4,5	г/л
Добавка (х3):					
или МР СКФ-26	0	500	1000	500	мл/л
или МР СКФ-32	0	500	1000	500	мл/л
Плотность тока, D_k	1	4,0	5	2,0	А/дм ²

В ходе экспериментов и последующих математических расчетов для определения их воспроизводимости, значимости коэффициентов регрессии и адекватности модели были найдены уравнения регрессии для каждого типа добавки в электролит, представленные в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Уравнения регрессии с учетом значимости коэффициентов

Тип добавки	Уравнение регрессии
Фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 60 %)	$y = 90,56 + 3,14x_3$
Фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 40 %)	$y = 73,29 + 8,71x_2 - 8,21x_3 + 9,82x_1 x_2 + 13,29x_2 x_3 + 4,65x_1 x_2 x_3$
Фторированные волокна после размола	$y = 91,48 - 2,69 \cdot x_2 + 2,04x_3 - 3,34 \cdot x_4 + 0,64 \cdot x_1 x_2 + 1,93 x_1 x_3 - 1,08 x_2 x_3 - 2,07 x_2 x_4 + 0,29 x_3 x_4 + 0,52 x_1 x_2 x_4 + 0,33 x_1 x_3 x_4 - 0,77 x_1 x_2 x_3 x_4$
МР СКФ-26+ фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 40 %)	$y = 77,8204 + 2,7681 \cdot x_1 - 5,9588 \cdot x_3 + 3,8179 \cdot x_2 x_3$
МР СКФ-32+ фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 40 %)	$y = 90,8 - 0,90 x_1 - 1,83 x_2 + 1,39 x_3 - 4,53 x_4 - 1,71 x_1 x_2 + 1,45 x_1 x_3 - 0,69 x_1 x_4 - 0,22 x_2 x_3 - 2,47 x_2 x_4 - 2,17 x_1 x_2 x_3 - 0,72 x_1 x_2 x_4 - 2,01 x_1 x_2 x_3 x_4$

Оптимальные составы электролитов с применением отходов производства ФУМ, установленные с помощью метода крутого восхождения, представлены в таблице 5.18.

Таблица 5.18 – Оптимальные условия нанесения КЭП цинк-ФП-ФУМ

Дисперсная фаза	ВТ _{Zn} , % (y)	Оптимальный состав, г/л и плотность тока, А/дм ²
1	2	3
Фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 60 %)	97-99,5	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O – 110; NH ₄ Cl – 200; i _к = 3,25
Фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 40 %)	93-96	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O – 120; NH ₄ Cl – 300; i _к = 5,0

Продолжение таблицы 5.18

1	2	3
Фторированные волокна после размола	98-99	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 109,6; NH_4Cl – 200; $i_k = 1,5$
МР СКФ-26+ фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 40 %)	96-99	NH_4Cl – 190; H_3BO_4 – 25; ZnCl_2 – 65; $i_k = 3,68-4,34$
МР СКФ-32+ фторированная сажа Т 900 (содержание фтора 40 %)	98-99	NH_4Cl – 190; H_3BO_4 – 25; ZnCl_2 – 62,46; $i_k = 1,4$

Во всех случаях ВТ_{Zn} составляло 95÷99 %. Максимально возможная доля дисперсной фазы в полученных КЭП не превышала 10%.

В электролитах с дисперсными фазами возникает ВН сжатия. Величина ВН незначительная – до 0,1 Па. ВН возникает уже при небольшой толщине покрытия – 4-8 мкм, и затем практически не изменяется по величине при осаждении последующих слоев до окончания опыта – толщины покрытия 8-16 мкм (30 мин).

Для снижения напряжения растяжения в электролиты можно добавлять ПАВ, усиливающих напряжение сжатия. При совместном действии таких добавок ВН будет компенсироваться. На возникновение ВН растяжения в покрытиях, полученных из электролитов с ФУМ и МР предположительно может влиять наличие в составе электролитов примесей ПАВ.

Дисперсная фаза ФП и ФУМ, сорбируясь на поверхности металла и зарастая восстановленным на катоде цинком, приводит к изменению структуры в сторону измельчения кристаллитов (рисунок 5.16).

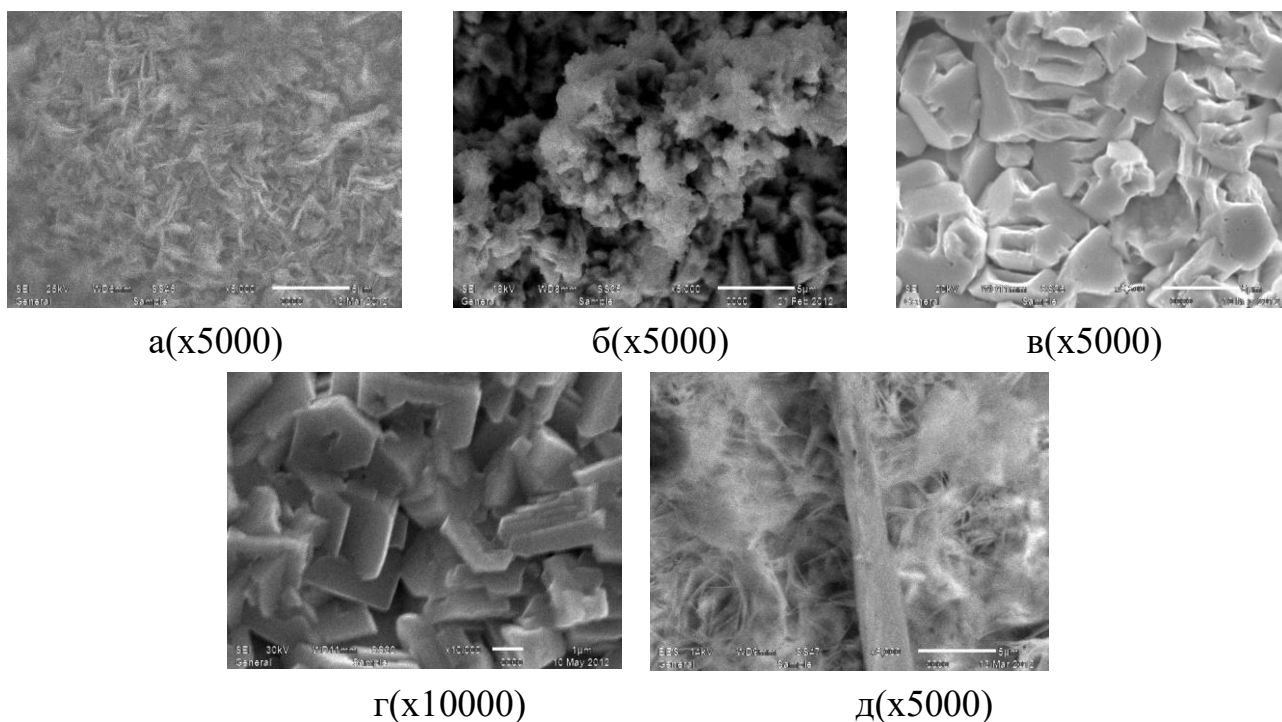


Рисунок 5.17 – Микрофотографии КЭП:

а – цинк-ФУМ (фторированная Т900, содержание фтора 60%); б – цинк- ФУМ (фторированная Т900, содержание фтора 40%); в – цинк-СКФ-32-ФУМ (фторированная Т900, содержание фтора 40%); г – цинк – СКФ-26-ФУМ (фторированная Т900, содержание фтора 40%); д – цинк - ФУМ (фторированные углеродные волокна ТМ-4-22Р)

Это обусловлено появлением большого количества активных центров на поверхности цинка. Из результатов видно также, что регулярность кристаллитов нарушена как по вертикали, так и по горизонтали. Причем измельчение кристаллитов в большей степени наблюдается для КЭП цинк-ФУМ, полученном из электролита, не содержащего МР СКФ-32.

В КЭП цинк-ФУМ (фторированные углеродные волокна), обнаруживаются фторированные волокна, заращенные цинком, а поверхность КЭП с добавкой ФУМ, полученного с применением фторированной сажи Т900 (содержание фтора 40% масс.) и МР СКФ-26 представляет собой равномерную кристаллическую структуру с ярко-выраженной гексагональной формой.

Было замечено, что в кристаллитах имеются темные точки, которые можно идентифицировать как микропоры размерами 0,17x0,65 мкм. По-

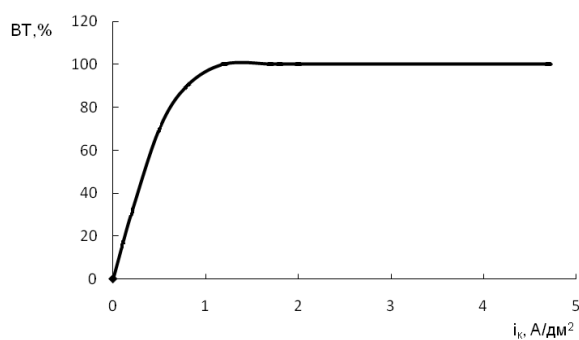
видимому, эти дефекты, обусловленные разрывом тела кристаллита, в результате действия ВН растяжения.

Введение ФУМ, МР СКФ-26, МР СКФ-32 приводит к снижению микротвердости до 10-13 кгс/мм². При использовании фторированной сажи Т900 (содержание фтора 40% масс.) микротвердость возрастает до 70-100 кгс/мм².

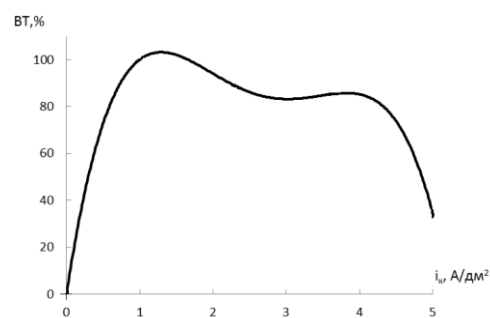
Исследования показывают, что введение ФУМ приводит к снижению антикоррозионных свойств получаемых КЭП. Все КЭП через 130-150 ч имеют на поверхности язвенную или сплошную коррозию. Это может быть связано с образованием крупнокристаллических структур, между которыми имеются большие поры, что облегчает проникновение агрессивной среды.

Для исследования влияния ФУМ на кинетику электродных процессов, протекающих в результате нанесения КЭП были сняты ВА кривые с последующей обработкой в полулогарифмических координатах для нахождения констант уравнения Тафеля. Предварительно, в области оптимальных составов электролитов, были найдены зависимости $ВТ_{Zn}$ от i_k , необходимые для обработки ВА кривых (рисунок 5.18).

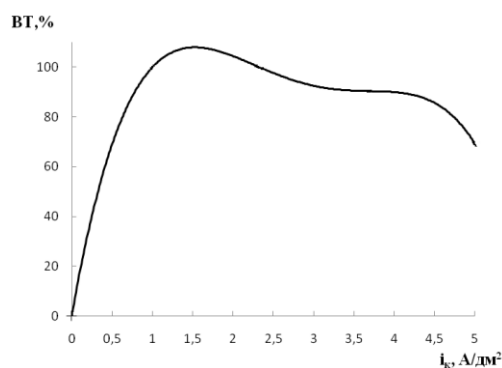
Максимальные значения выхода по току цинка для стандартного аммиачного электролита возможны при плотности тока от 1 А/дм². Оптимальные значения плотностей тока для хлористо-аммонийного электролита с добавлением ФУМ, являющимся отходом фторволокна (рисунок 5.18) лежат в области от 0,75 до 2 А/дм²; для электролита с добавлением (CF_x)_n, полученного из отходов технического углерода марки Т900, и МР СКФ-26 (рисунок 5.18) – от 1 до 2,5 А/дм², на водной основе без добавок (рисунок 5.18) – от до А/дм².



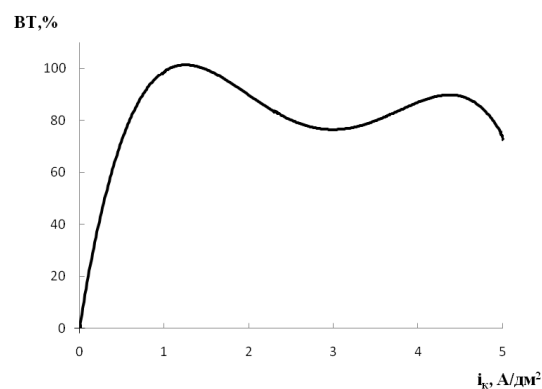
а



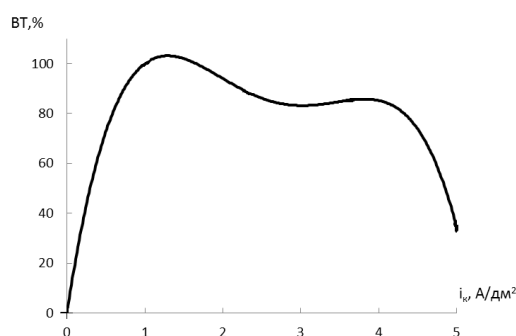
б



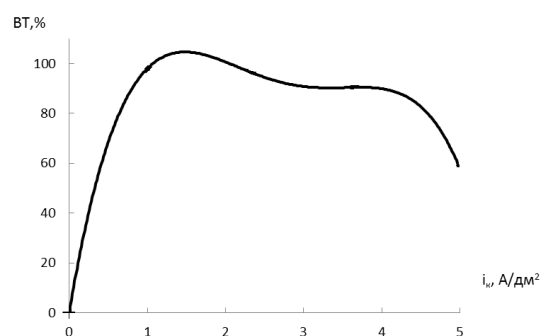
в



г



д



е

Рисунок 5.18 – Зависимость $VT_{\text{эл}}$ от i_k для стандартного электролита (а), с добавлением фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 60 %) (б); с добавлением фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 40 %) (в)); с добавлением фторированных волокон (г) с добавлением МР СКФ-26 и фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 40 %) (д); с добавлением МР СКФ-32 и фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 40 %) (е)

При изучении процесса осаждения КЭП цинк-дисперсная фаза были сняты КПК со скоростью развертки 10 мВ/с по методике, указанной в пункте 2.17. По

этим данным с учетом ВТ были построены парциальные КПК восстановления цинка и водорода. КПК приведены на рисунке 5.19.

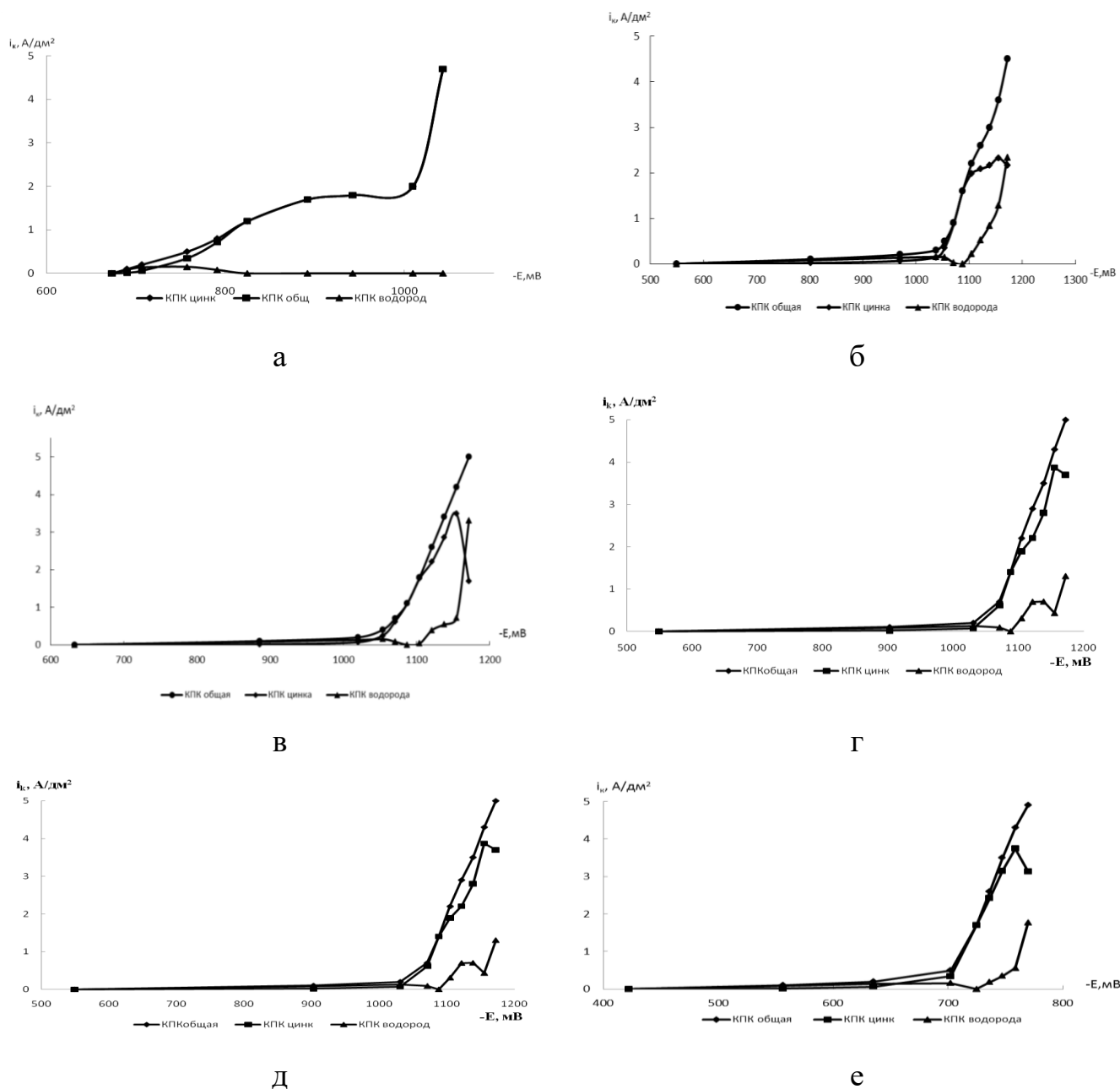


Рисунок 5.19 – КПК в стандартном электролите (а), с добавлением фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 60 %) (б); с добавлением фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 40 %) (в)); с добавлением фторированных волокон (г) с добавлением МР СКФ-26 и фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 40 %) (д); с добавлением МР СКФ-32 и фторированной сажи Т 900 (содержанием фтора 40 %) (е)

Из рисунков видно, что с увеличением плотности тока на общей КПК выделения КЭП цинк-дисперсная фаза отсутствуют предельные токи – ток монотонно возрастает с увеличением потенциала. Аналогичная картина наблюдается и для парциальной КПК выделения цинка. Для зависимости $i_k - E$ процесса выделения водорода ток сначала возрастает, а затем выходит на предел.

В интервалах от -0,8 до -1,2 В на КПК имеются тафелевские участки. При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается выход кривых на тафелевские участки с более высокими угловыми коэффициентами.

Константы уравнения Тафеля, а также рассчитанные по формуле (2.35) коэффициенты переноса приведены в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Значения коэффициентов в уравнении Тафеля

Электролит	-a, В	b
Стандартный электролит	0,82	0,15
Электролит с добавкой фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 60 %)	1,1	0,1
Электролит с добавкой фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 40 %)	1,08	0,07
Электролит с добавкой фторированных волокон после размола	1,0	0,15
Электролит с добавкой МР СКФ-26+ фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 40 %)	1,0	0,16
Электролит с добавкой МР СКФ-32+ фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 40 %)	0,7	0,11

Из таблицы 5.19 видно, что для процесса выделения цинка константы «а» и «b» мало зависят от концентрации ионов цинка. Величина «а» приближена к 1 В.

Величина «b» близка к 0,12, что также соответствует теоретическому значению, когда лимитирующей стадией является стадия разряда.

Перенапряжение в покрытии с дисперсной фазой СКФ-32 меньше и составляет 0,7 В. Сопоставив эти данные с результатами СЭМ, можно сделать вывод о том, что укрупнение кристаллической структуры происходит вследствие влияния адсорбированных на поверхности металла компонентов СКФ-32.

Исследование оптимальных электролитов с добавками МР СКФ-26, МР СКФ-32, ФУМ показали, что они обладают РС – 14-34%.

Полученные величины РС указаны в таблице 5.20.

Таблица 5.20 – Величины РС электролитов

Электролит	Величина РС, %
Электролит с добавкой фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 60 %)	14,44±0,08
Электролит с добавкой фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 40 %)	32,80±0,25
Электролит с добавкой фторированных волокон после размола	31,87±0,22
Электролит с добавкой МР СКФ-26+ фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 40 %)	30,41±0,06
Электролит с добавкой МР СКФ-32+ фторированной сажи Т 900 (содержание фтора 40 %)	35,20±0,17

Как видно из таблицы, величина РС при введении в состав электролитов ФУМ снижается, что связано с достаточно крупными размерами частиц, вследствие чего КЭП, получаемые из таких электролитов имеют низкую степень равномерности.

5.3 Получение композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер из щелочных электролитов

Исследование влияния МР СКФ-26 на процесс получения КЭП. Методом математического планирования было проведено исследование влияния на процесс получения композиционного электрохимического покрытия цинк-ФП маточного раствора СКФ-26.

Для определения оптимальных условий процесса заданы уровни факторов и интервалы варьирования. Для каждого фактора выбраны два значения — верхнее и нижнее. В качестве параметра оптимизации выбран выход по току цинка.

Выбранные уровни факторов и интервалы их варьирования представлены в таблице 5.21.

Таблица 5.21 – Уровни факторов и интервалы их варьирования

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования	Размерность
	нижний -1	средний (нулевой)	верхний +1		
ZnO, x_1	8	10	12	2	г/л
NaOH, x_2	80	100	120	20	г/л
Добавка, x_3 :					
или МР СКФ-26	0	500	1000	500	мл/л
или МР СКФ-32	0	500	1000	500	мл/л
или МР Ф-4Д	0	200	400	200	мл/л
или суспензия Ф-4Д	0	5	10	5	мл/л
или суспензия Ф-4МД	0	5	10	5	мл/л

В ходе экспериментов и последующих математических расчетов для определения их воспроизводимости, значимости коэффициентов регрессии и адекватности модели были найдены уравнения регрессии для каждого типа добавки в электролит, представленные в таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Уравнения регрессии с учетом значимости коэффициентов

Тип добавки	Уравнение регрессии
МР СКФ-26	$y = 58,9458 + 0,7150x_1 + 2,0958x_2 - 5,5725x_3 + 3,0667x_1x_2 + 1,2775x_2x_3 - 2,0450x_1x_2x_3$
МР СКФ-32	$y = 66,0533 + 1,1250x_1 + 1,5350x_3 + 3,2208x_1x_2 - 1,8908x_1x_2x_3$
МР Ф-4Д	$y = 63,0112 + 0,7412x_1 - 12,3971x_2 - 1,5071x_3 + 2,6329x_1x_2 - 13,2154x_2x_3 - 2,4788x_1x_2x_3$
Суспензия Ф-4Д	$y = 54,5746 - 9,9437x_3 + 2,6837x_1x_2 - 0,9971x_2x_3 - 2,4279x_1x_2x_3$
Суспензия Ф-4МД	$y = 47,7758 + 0,8433x_1 - 1,4067x_2 - 16,7425x_3 + 2,4792x_1x_2 + 2,2250x_2x_3 - 2,6325x_1x_2x_3$

На основании полученных уравнений регрессии, а также расчета параметров оптимизации, с определением адекватности установленных моделей с последующим крутым восхождением определены оптимальные составы электролитов, представленные в таблице 5.23

Таблица 5.23 – Оптимальные условия нанесения КЭП цинк-ФП

№ электролита	Тип добавки	ВТ _{Zn} , % (y)	Оптимальный состав
1	МР СКФ-26	53-92	ZnO – 10,4 г/л; NaOH – 100,8 г/л МР СКФ-26 – 100 мл/л
2	МР СКФ-32	65-70	ZnO – 8÷12 г/л; NaOH – 80÷120 г/л Остальное МР СКФ-32
3	МР Ф-4Д	67-72	ZnO – 12 г/л; NaOH – 80 г/л МР Ф-4Д – 400 мл/л
4	Суспензия Ф-4Д	48-53	ZnO – 10,4 г/л; NaOH – 104 г/л суспензия Ф-4Д – 1 мл/л
6	Суспензия Ф-4МД	45-55	ZnO – 10,2 г/л; NaOH – 98 г/л суспензия Ф-4МД – 1 мл/л

ВТ_{Zn} во всех случаях, кроме КЭП, полученных при добавлении МР СКФ-26, не превышает 72 %, что характерно для щелочных электролитов. ВТ_{Zn} из

электролитов, полученных с добавлением МР СКФ-26 лежит в широком диапазоне, причем при увеличении содержания МР наблюдается снижение $ВТ_{Zn}$.

Исследование микротвердостных характеристик КЭП с различными добавками показали, что максимальная микротвердость характерна для КЭП цинк-ФП, полученных из электролитов с добавлением суспензий доходит до 390 МПа. Такое увеличение, вероятно, связано с более упорядоченной структурой и уменьшением размеров кристаллов, образующих КЭП, что видно из микрофотографий, полученных с помощью СЭМ (рисунок 5.20).

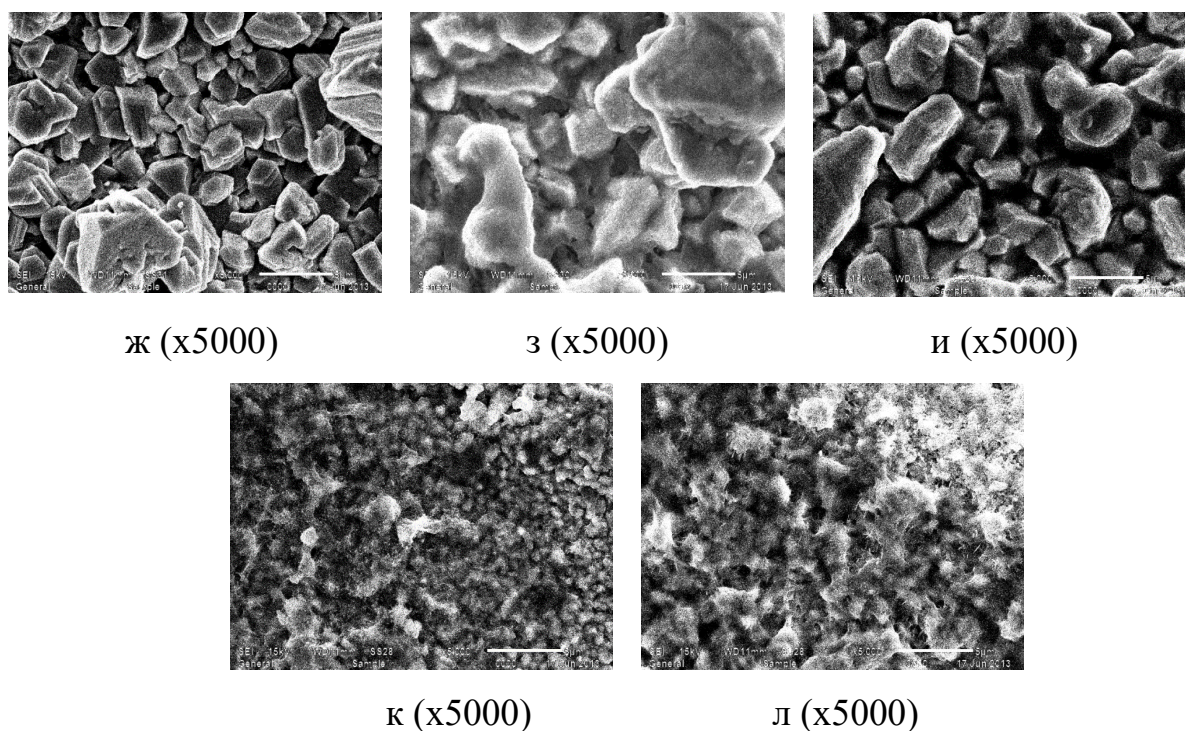


Рисунок 5.20 – Микрофотографии покрытий, полученных из:

а – стандартного электролита; б – электролита №1; в – электролита №2; г – электролита №3; д – электролита №4; е – электролита №5; ж – электролита № 6

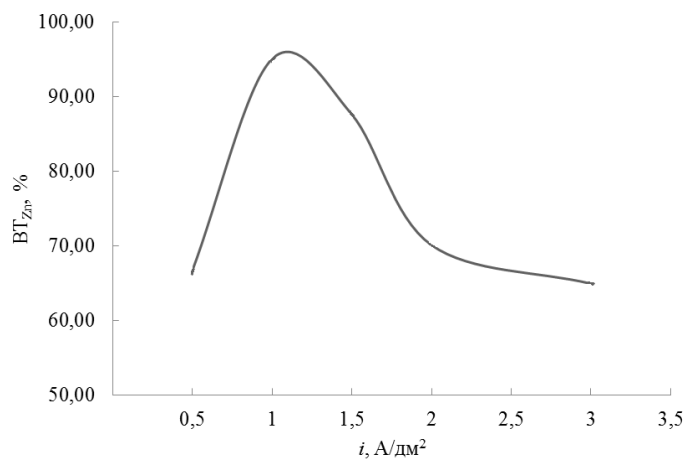
При использовании в качестве источника дисперсной фазы МР происходит незначительное снижение микротвердости. Независимо от состава МР, величина микротвердости лежит в диапазоне от 110 до 270 Мпа.

Микротвердость является важной физико-механической характеристикой гальванических покрытий. Высокая микротвердость покрытий обеспечивает повышенную стойкость к механическому износу. Особенно это относится к верхним слоям покрытия, которые в первую очередь контактируют с агрессивными средами.

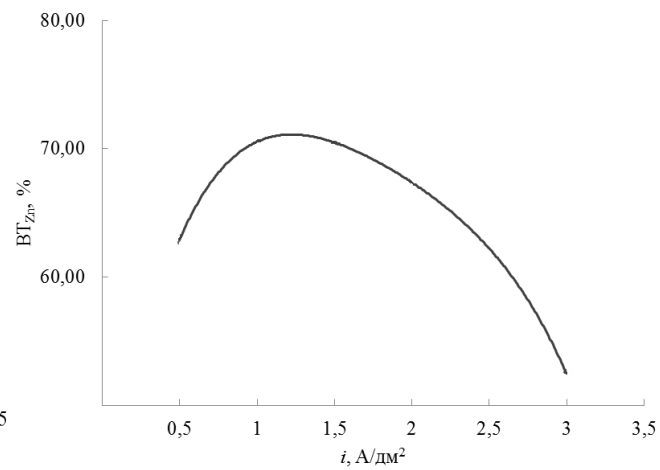
Микротвердость КЭП цинк-ФП, полученных из щелочных электролитов с добавками маточных растворов и суспензий фторопластов, невысока. Поэтому данные покрытия не могут использоваться в качестве износостойких.

На рисунке 5.21 представлены зависимости ВТ от i_k в щелочных электролитах с использованием в качестве источников дисперсной фазы в КЭП цинк-ФП МР и суспензий фторопластов.

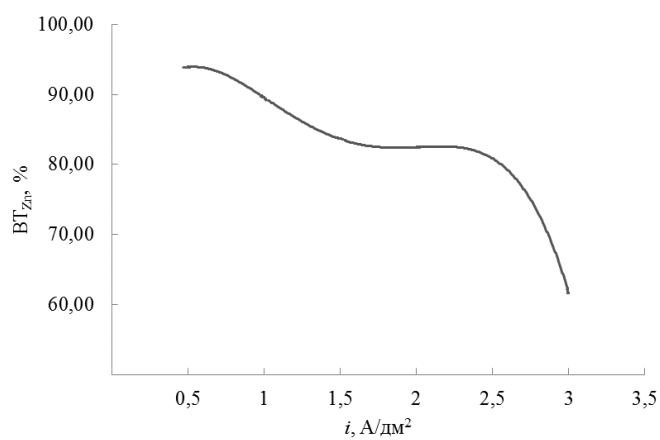
Как видно из представленных кривых, плотность тока оказывает значительное влияние на выход по току при электролизе. Начиная с $i = 1,5 \text{ А/дм}^2$, увеличение плотности тока приводит к резкому снижению выхода по току цинка, а, значит, увеличению количества выделяемого водорода, что вызывает наводороживание стали. Последнее является причиной хрупкости металла, приводящей к значительному ухудшению эксплуатационных характеристик деталей. Также было отмечено, что с увеличением катодной плотности тока, ухудшается сцепление цинка с основой и структура покрытия: она становится более рыхлой. Таким образом, оптимальная плотность тока для нанесения КЭП цинк-ФП из щелочных электролитов в среднем лежит в области от 0,5 до 1,5 А/дм^2 . В данных условиях удастся получить осадок, имеющий мелкокристаллическую структуру. Следует отметить, что при введении в щелочной электролит цинкования МР СКФ-26 наблюдается больший ВТ_{Zn} , что, связано с меньшим содержанием в таких покрытиях дисперсной фазы. Вероятнее всего, это связано с более крупным размером дисперсных частиц в СКФ-26, чем в других аналогичных добавках.



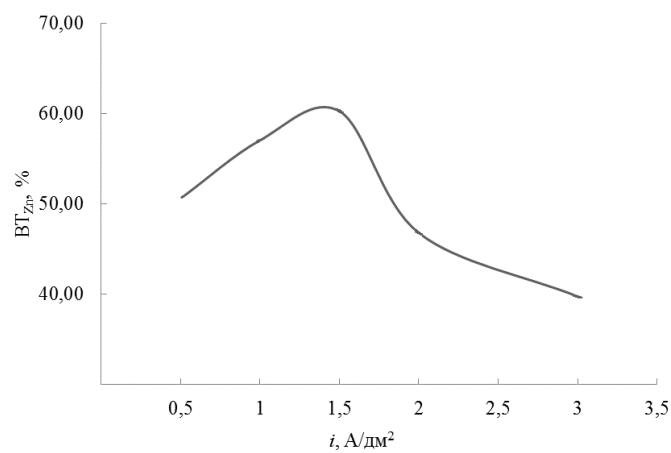
а



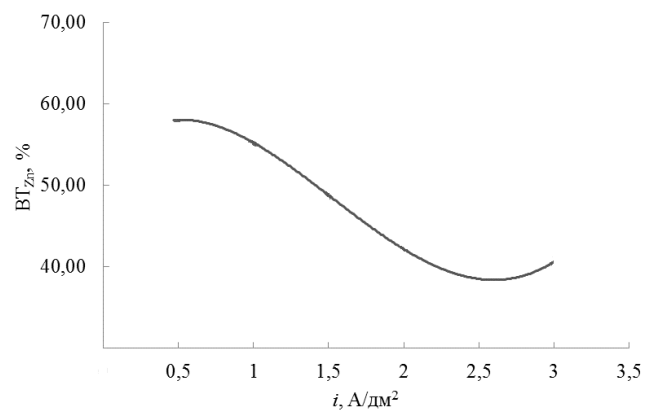
б



в



г



д

Рисунок 5.21 – Зависимость BT_{Zn} от i_k в различных электролитах: с добавлением МР СКФ-26 (а); МР СКФ-32 (б); МР Ф-4Д (в); суспензии Ф-4Д (г) или суспензии Ф-4МД (д)

В таблице 5.24 представлены обобщенные данные об оптимальной плотности тока для электролитов с различными добавками.

Таблица 5.24 – Обобщенные данные об оптимальной плотности тока

Добавка	Оптимальная плотность тока, $A/дм^2$	ВТ, %
МР СКФ-26	1	94-96
МР СКФ-32	1	69-72
МР Ф-4Д	0,5	91-95
Суспензия Ф-4МД	0,5	55-60
Суспензия Ф-4Д	1,5	58-63

В результате расчетов, выполненных по методике, описанной в пункте 2.2.4, были получены зависимости содержания дисперсной фазы в КЭП цинк-ФП (рисунок 5.22).

Доля дисперсной фазы во всех случаях невелика и не превышает 7 %.

В отличие от зависимости выхода по току от плотности тока, максимум доли дисперсной фазы, смещен в сторону бóльших плотностей тока, интервал которых составляет 1,5 - 2,5 $A/дм^2$. Все зависимости массовой доли от плотности тока является нелинейными. Для всех случаев наблюдается сначала возрастание массовой доли дисперсной фазы до определенного предела, а затем постепенное снижение.

Наибольшая доля дисперсной фазы наблюдается при 2 $A/дм^2$ во всех электролитах, кроме раствора с добавкой суспензии Ф-4Д, для которой максимум приходится на $i = 1,5 A/дм^2$. Массовая доля дисперсной фазы в покрытиях, полученных с добавкой маточных растворов, не превышает 5%. При использовании суспензий доля дисперсной фазы существенно возрастает до 9-10%, вследствие большей концентрации дисперсных частиц в составах электролитов.

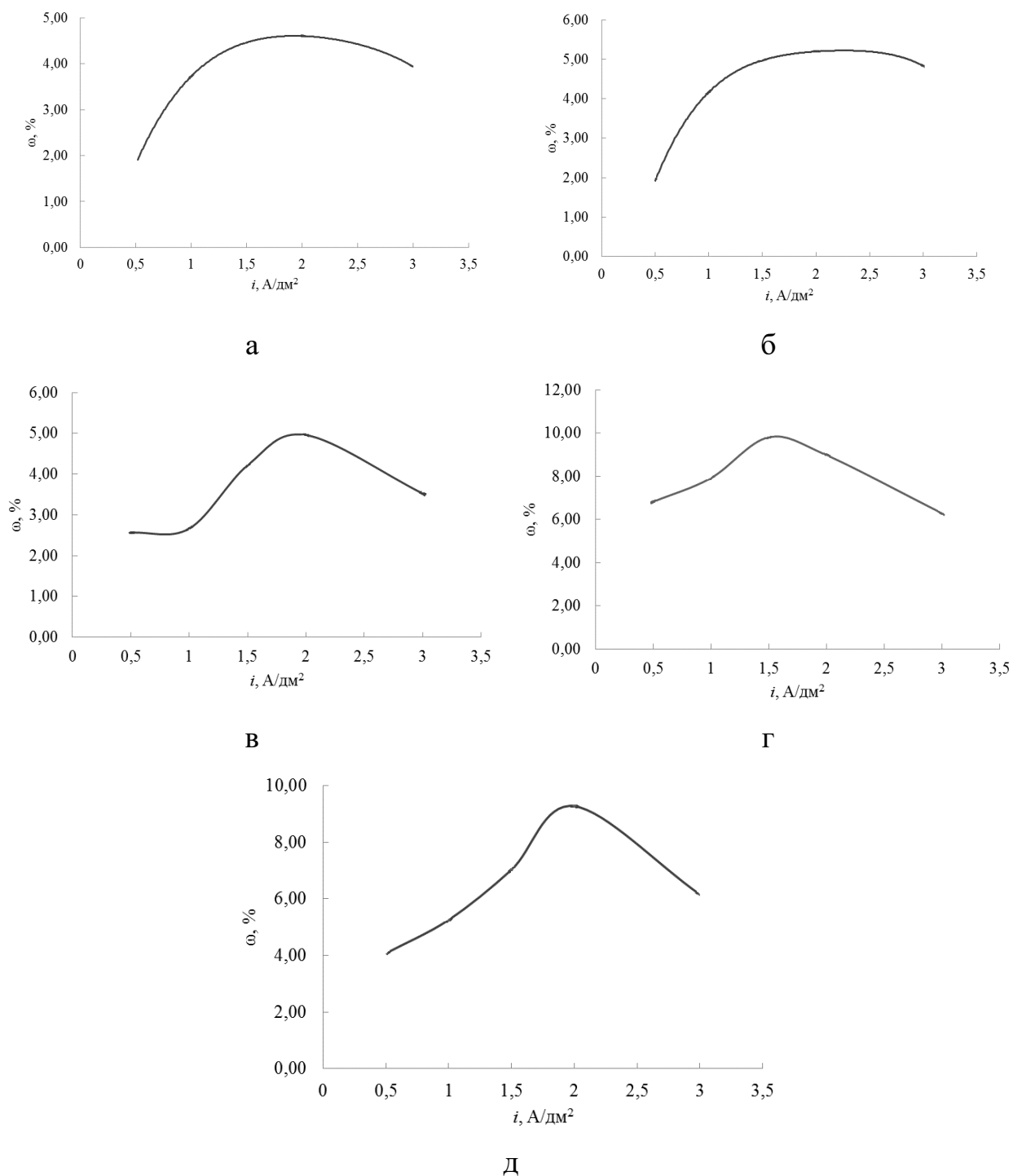


Рисунок 5.22 – Зависимость доли дисперсной фазы от i_k в различных электролитах: с добавлением МР СКФ-26 (а); МР СКФ-32 (б); МР Ф-4Д (в); суспензии Ф-4Д (г) или суспензии Ф-4МД (д)

Испытания на коррозионную стойкость. Для покрытий, полученных из электролитов оптимального состава, а также стандартного электролита цинкования, были проведены испытания на коррозионную стойкость. Все покрытия наносились в течение 20 мин.

На рисунке 5.23 представлена зависимость скорости коррозии от времени для щелочных электрлитов с добавлением МР и вторичных суспензий.

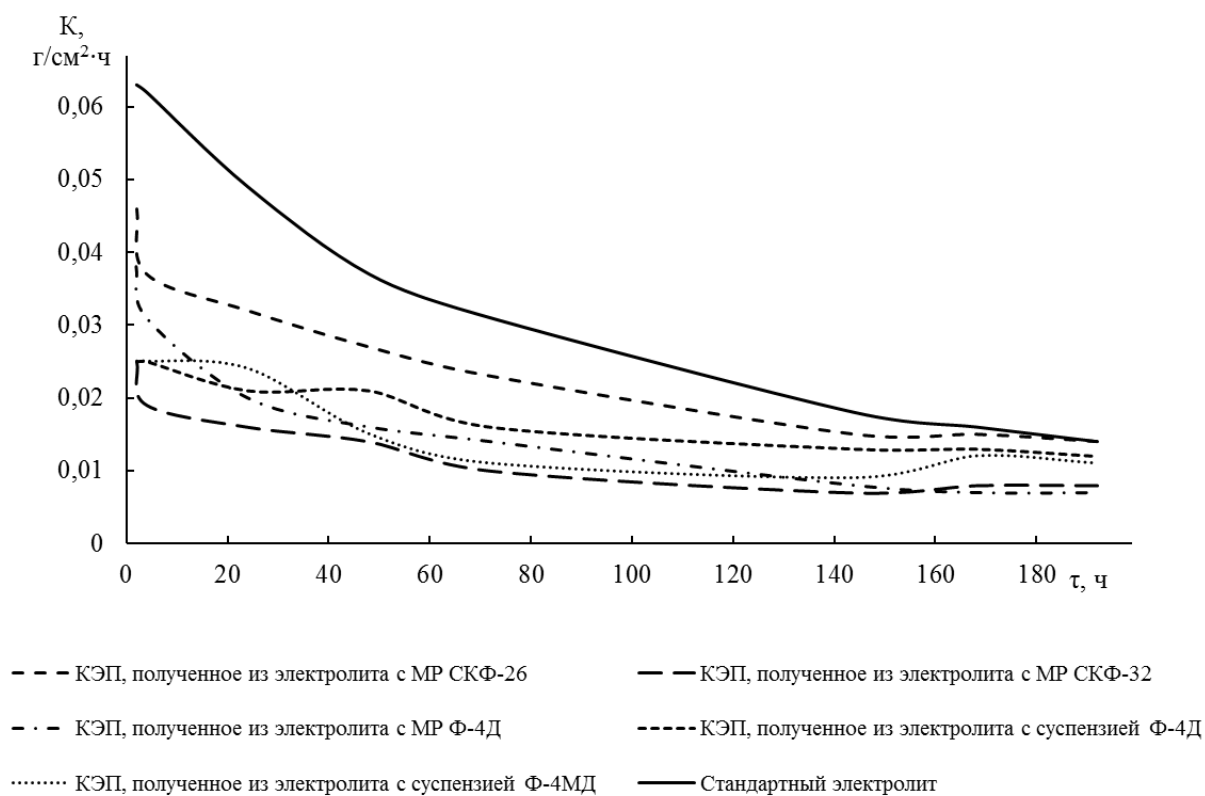


Рисунок 5.23 – Зависимость скорости коррозии (K , г/см²·ч) от времени испытания (τ , ч) для КЭП, полученных из щелочных электролитов

Цинковые покрытия являются анодными по отношению к стали, поэтому сначала корродирует цинк, а затем основной металл.

Отмечено, что все добавки маточных растворов и суспензий фторполимеров улучшают коррозионную стойкость цинковых покрытий, по сравнению со стандартным электролитом. Однако наименьшую скорость коррозии имеют покрытия, осаждаемые из электролита с добавкой СКФ-32.

В начале процесса, коррозия протекает интенсивнее, затем ее скорость постепенно снижается. Причиной этого является накопление на поверхности металла продуктов коррозии, препятствующих его дальнейшему разрушению.

Коррозия стальной подложки появлялась раньше при покрытии её из электролитов, содержащих суспензии Ф-4Д и Ф-4МД, что обусловлено малой толщиной покрытий.

Для изучения электрохимических закономерностей электродных процессов, протекающих во время нанесения КЭП цинк-ПТФЭ из щелочных электролитов были сняты КПК на потенциостате Р8 со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с.

Для КЭП цинк-ПТФЭ были рассчитаны величины констант «а» и «b» уравнения Тафеля, которые составляли -0,97 и 0,08 соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что перенапряжение процесса восстановления ионов цинка не сильно отличается от табличной величины, при этом величина коэффициента «b» свидетельствует о том, что разряд ионов цинка происходит в одну стадию. Выделение цинка на катоде происходит по реакции (5.1):



Очевидно, что присутствие в приповерхностном слое электролита (его диффузной части) частиц ПТФЭ, экранирует поверхность катода, в том числе хемосорбированными частицами, что сказывается на скорости лимитирующей стадией разряда ионов цинка.

Для электролитов определена рассеивающая способность, которая сравнивалась с данными, полученными в электролитах без добавок дисперсной фазы.

В таблице 5.25 представлены результаты определения РС щелочных электролитов получения КЭП.

Таблица 5.25 – Экспериментальные и расчетные данные для определения РС электролита с добавкой МР СКФ-26

Добавка в электролит	Величина РС, %
МР СКФ-26	63,17±0,27
МР СКФ-32	60,93±0,38
МР Ф-4Д	62,39±0,35
Суспензия Ф-4Д	43,24±0,50
Суспензия Ф-4МД	48,80±0,24

Изученные электролиты характеризуются рассеивающей способностью равной 40-60%. Максимальная РС наблюдается в электролите с добавкой МР СКФ-26. Данные электролиты не обеспечивают равномерной толщины покрытия и поэтому не могут использоваться для нанесения КЭП на детали сложной формы.

Рассеивающая способность электролитов с добавкой маточных растворов и электролитов с добавкой суспензий значительно различается.

Введение маточных растворов и суспензий способствуют увеличению рассеивающей способности растворов по сравнению со стандартным цинкатным электролитом. Введение маточных растворов увеличивает РС в большей степени, нежели суспензий. Это связано с большим содержанием ПАВ, содержащихся в маточных растворах.

5.4 Заключение по разделу

Проведенные исследования показали, что использование отходов производства ФП позволяет получать КЭП с оптимальным набором эксплуатационных характеристик. Наиболее качественные покрытия формируются из хлористо-аммонийных щелочных электролитов, вследствие более высокой РС, достигающей 60%. Наибольшая доля дисперсной фазы, и

соответственно, улучшение коррозионной стойкости покрытий, достигается из хлористо-аммонийных электролитов с добавлением в основной состав вторичных суспензий фторопластов Ф-4Д и Ф-4МД. Введение маточных растворов и суспензий фторопластов не влияет на кинетику электродных процессов в электролитах получения композиционных электрохимических покрытий на основе цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вследствие уникальной химической стойкости, биоинертности и других специфических эксплуатационных характеристик, фторсодержащие полимеры с каждым годом становятся все более востребованным материалом для нужд как химической промышленности, так и большинства других отраслей. В зависимости от способа применения фторполимеров, растет и список выпускаемых марок таких веществ, совершенствуются и технологии их производства. Но не смотря на все преимущества данных видов материалов, по-прежнему остро стоит вопрос утилизации отходов, образующихся в результате как производства фторполимеров, так и их эксплуатации. Ввиду того, что деструкция фторсодержащих полимеров чаще всего приводит к образованию высокотоксичных побочных продуктов, является довольно актуальным использовать отходы производства и потребления фторполимеров в качестве вторичного сырья как для основного производства фторполимеров, так и для нужд других промышленных отраслей. Более сложная задача стоит при поиске путей утилизации жидких отходов производства фторсодержащих полимеров, в частности маточных растворов, образующихся в процессе выделения фторполимеров из растворов их полимеризации, а также вторичных суспензий, утративших свои первоначальные характеристики вследствие длительного хранения или снижения в их потребности. Сложности, в основном, связаны с тем, что при полимеризации фторсодержащих полимеров вводятся специальные добавки, как для инициирования химических процессов, так и для стабилизации полученных продуктов. Такие добавки, в совокупности с фторполимерами, остающимися после выделения и отжима конечных продуктов, не позволяют проводить эффективную очистку образующихся сточных вод. Предложенный способ утилизации отработанных маточных растворов производства фторполимеров, заключающихся в их использовании без дополнительной обработки в электролитах получения композиционных электрохимических

покрытиях на основе цинка, позволяет не только снизить экологическую нагрузку в районе водовыпуска сточных вод предприятия по производству фторполимеров, но и получить ценные композиционные материалы, отличающиеся набором оптимальных эксплуатационных характеристик.

ВЫВОДЫ

1. Установлены состав и физико-химические характеристики маточных растворов, на основании чего сделан вывод о применимости таких растворов в процессах получения композиционных электрохимических покрытий без предварительной обработки. Показано, что сброс маточных растворов вместе со сточными водами производства фторполимеров приводит к превышению ПДК по ионам натрия, фтора и азота аммонийного. Маточные растворы оказывают токсическое действие на тест-объекты (цианобактерии *Nostoc paludosum* Kütz и *Daphnia magna* Straus).

2. Установлены оптимальные составы и режимы получения качественного композиционного электрохимического покрытия цинк-фторполимер, цинк-фторполимер-фторуглеродный материал, цинк-фторуглеродный материал из исследуемых электролитов на основе маточных растворов СКФ-26, СКФ-32 и Ф-4Д, или с добавкой суспензии Ф-4Д и Ф-4МД (до концентрации ПТФЭ (ГФП-ТФЭ) 10 г/л) для придания поверхности равномерности и коррозионной устойчивости. Величина рассеивающей способности в хлористо-аммонийных и щелочных электролитах с добавками маточных растворов СКФ-26, СКФ-32, Ф-4Д, а также суспензий Ф-4Д и Ф-4МД достигает 60%. Введение маточных растворов и суспензий фторопластов не влияет на кинетику электродных процессов в электролитах получения композиционных электрохимических покрытий на основе цинка.

3. Показано, что использование маточных растворов в электролитах получения композиционных электрохимических покрытий цинк-фторполимер приводит к образованию мелкокристаллических структур с регулируемым содержанием нанодисперсного наполнителя. Содержание дисперсного наполнителя в случае использования маточных растворов и фторуглеродных материалов составляет не более 9 %, при использовании суспензий Ф-4Д и Ф-4МД - не более 23 %.

4. Определено, что композиционные электрохимические покрытия цинк-фторполимер, цинк-фторуглеродный материал, цинк-фторполимер-фторуглеродный материал обладают низкими внутренними напряжениями сжатия (до 0,07 Па) и микротвердостью не более 100 кгс/мм².

5. Использование маточных растворов в электролиты получения композиционных электрохимических покрытий с востребованными новой техникой характеристиками способствует снижению антропогенной нагрузки, возникающей вследствие сброса сточных вод.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВДФ – винилиденфторид

ВН – внутреннее напряжение

ГФП - гексафторпропилен

ГХ-МС – газожидкостная хроматография и масс-спектрометрия

ДЭС – двойной электрический слой

КМ – композиционный материал

КП – композиционное покрытие

КХП – композиционное химическое покрытие

КЭП – композиционное электрохимическое покрытие

КЧХК – Кирово-Чепецкий химический комбинат

МР – маточный раствор

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПФИБ – перфторизобутелен

ПФА – перфторалканы

РВМ – роторно-вихревые мельницы

РС – рассеивающая способность

ТПФ – термопластичные фторполимеры

ТУ – техуглерод

ТФЭ – тетрафторэтилен

ТФХЭ – трифторхлорэтилен

ТХАН - Трихлорацетат натрия

ЦБ- цианобактерии

УДА - ультрадисперсный алмаз

ФО – фторполимерный отход

ФП – фторсодержащий полимер

ФУМ – фторированный углеродный материал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. UNEP Year Book 2011: Emerging issues in our global environment [Электронный ресурс]. - United Nations Environment Programme. – 2011. – 82 p. – Режим доступа: <http://www.unep.org/yearbook/2011> (дата обращения: 11.03.2016).
2. UNEP Year Book 2014: Emerging issues in our global environment [Электронный ресурс]/ United Nations Environment Programme. – 2014. – 71 p. – Режим доступа: <http://staging.unep.org/yearbook/2014> (дата обращения: 11.03.2016).
3. Девятерикова С.В. Использование маточных растворов производства фторопласта для получения композиционных покрытий [Текст]/ С.В. Девятерикова, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс // Журнал прикладной химии. – 2003. – №76. – Вып. 4. – С. 690-692.
4. Фукс С.Л. Разработка условий использования нецелевых продуктов производства фторполимеров [Текст]/ С.Л. Фукс, С.В. Девятерикова, С.В. Хитрин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77 – Вып.9 – С. 1491-1496.
5. Девятерикова С.В. Композиционные электрохимические покрытия на основе цинка, содержащие фторопласт [Текст]/ С.В. Девятерикова, С.Л. Фукс, С.В. Хитрин// I Всероссийская НПК “Фторполимерные материалы: научно-технические, производственные, коммерческие аспекты”. Кирово-Чепецк. – 2008. – С.90.
6. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития [Текст]/ В.М. Бузник// Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 7-12.
7. Пат. РФ 2464363 МПК C25D15/00 Электролит для осаждения композиционного покрытия цинк-фторопласт [Текст]/ В.И. Балакай, К.В. Мурзенко, И.Ф. Бырылов Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Российский государственный

технический университет (Новочеркасский политехнический институт)". № 2011112874/02, Заяв. 04.04.2011, Опубл. 20.10.2012.

8. Meissner E. Technological parametrs of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene [Текст]/ E. Meissner, A. Wroblewska, E. Milchert// Polymer Degradation and Stability. – 2004. – Vol. 83. – Iss. – 1. – pp. 163-172.

9. Dennis W. Handbook of Fluoropolymer Science and Technology [Текст]/ W. Dennis, Jr. Smith, T Scott. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 672 p.

10. Девятерикова С.В. Получение композиционных материалов с использованием вторичных продуктов производства фторполимеров: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06, 05.17.03/ Девятерикова Светлана Владимировна. – М., 2009. – 181 с.

11. Филатов В.Ю. Экологические аспекты утилизации твердых отходов производства фторопласта Ф-4Д методами исчерпывающего фторирования и термодеструкции в среде водяного пара: дис. ... канд. хим. наук: 03.02.08/ Филатов Владимир Юрьевич. – К., 2013. – 197 с.

12. Грязнов И.В. Новая технология изготовления полимерных нанопорошков. Часть I [Электронный ресурс]/ И.В. Грязнов, О.Л. Фиговский // Интернат-журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2015. – Т. 7. – № 5. – с. 20-45. – Режим доступа: <http://elibrary.ru/download/16975991.pdf> (дата обращения: 17.01.2016).

13. Пат. РФ 2437901 МПК C08J11/16, C08L27/18, B29B17/04 Способ переработки отходов политетрафторэтилена [Текст]/А.С. Кантаев, В.М. Бузник, А.Н. Дьяченко, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", 2010127070/05, Заяв. 01.07.2010, Опубл. 27.12.2011.

14. Грязнов И.В. Новая технология изготовления полимерных нанопорошков. Часть II [Электронный ресурс]/ И.В. Грязнов, О.Л. Фиговский //

Интернат-журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2015. – Т. 7. – № 6. – с. 28-57. – Режим доступа: <http://elibrary.ru/download/87596108.pdf> (дата обращения: 17.01.2016).

15. Пат. РФ 2394945 МПК D01F6/06, D01F1/10, C08L23/12 Композиция для получения комплексных пропиленовых нитей [Текст]/ Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, А.П. Морыганов [и др.], Институт химии растворов РАН, ГОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", ООО "Флуралит синтез", 2009122686/04, Заяв. 16.06.2009, Оpub. 20.07.2010.

16. Фукс С.Л. Трибологические свойства смазок для лыж, полученных на основе твердых отходов фторполимеров [Электронный ресурс]/ С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, С.В. Девятерикова [и др.]// Всероссийская ежегодная научно-техническая конференция «Общество, наука, инновации» (НТК-2012), сборник материалов, Киров. - 2012. – С. 1809-1811. – 1 электрон, опт. диск (CD-ROM).

17. Фук С.Л. Оптимизация получения композиционных электрхимических покрытий никель-фторполимер [Электронный ресурс]/ С.Л. Фукс, С.В. Хитрин, Е.А. Селезенева [и др.] // Всероссийская ежегодная научно-техническая конференция «Общество, наука, инновации» (НТК-2012), сборник материалов, Киров. – 2012. – С. 1799-1801. – 1 электрон, опт. диск (CD-ROM).

18. Вологжанина Ю. В. Утилизация отходов производства фторполимеров в различных технологиях [Текст]/ Ю.В. Вологжанина Ю.В., Фукс С.Л., Чеглакова Е.А.// Журнал «В мире научных открытий». – 2015. – № 71. – С. 1225-1234.

19. Казиенков С.А. Изучение возможности применения отходов производства фторполимеров для создания композиционного покрытия фосфат-политетрафторэтилен/ С.А. Казиенков, С.Л. Фукс, С.В. Хитрин// Журнал «В мире научных открытий». 2015. – № 71. – С. 1244-1253.

20. Баскин З. Л. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината [Текст]/ З. Л. Баскин , Д. А. Шабалин, Е. С. Выражейкин [и др.]// Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 13-23.

21. Шилько С.В. Биохимические аспекты создания полимерного протеза клапана сердца нового поколения [Текст]/ С.В. Шилько, В.Ф. Хиженок, В.В., Аничкин // Проблемы здоровья и экологии. – 2010. – № 1 (23). – С. 136-141.

22. Лысенко Л.Н. Биоматериаловедение. Вклад в прогресс современных медицинских технологий [Текст]/ Л.Н. Лысенко// Гены и клетки. – 2005. – № 2. – С.56-61.

23. Официальный сайт ОАО «ГалоПолимер» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.halopolymer.ru/> (дата обращения 12.11.15).

24. Пат. РФ 2241664 МПК C01B31/00. Способ получения фторированного углерода [Текст]/ В.В. Алешинский, В.В. Андрейчатенко, В.А. Вульф [и др.], Открытое акционерное общество "Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова". № 2003122297/15, Заяв. 16.07.2003, Оpubл. 10.12.2004.

25. Шехирев М. С. Применение фторкаучуков в автомобильной, нефтегазовой промышленности [Текст]/ М.С. Шехирев //16 Международная научно-практическая конференция "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии". – 2010. – С. 54-56.

26. Roy J. Plunkett [Электронный ресурс]//Chemical Heritage Foundation. – Режим доступа: <https://www.chemheritage.org/historical-profile/roy-j-plunkett> (дата обращения: 11.04.2016).

27. Краснов А. А. Фторопласты. Описание материала и обзор рынка [Электронный ресурс]/ А.А. Краснов// Новые технологии. Инжиниринг. – 2011. – С. 1-10. – Режим доступа: http://www.ntds.ru/statyi/041_ftoroplasty_opisanie_materialov_i_obzor_rynka.pdf (дата обращения: 11.02.2015).

28. Пугачёв К.А. Анализ развития отечественной фторполимерной химии, производства и областей применения фторполимеров [Текст]/ К.А. Пугачев // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 5-6.

29. Ebnesajjad S. Introduction to Fluoropolymers. Materials, Technology and Applications [Текст]/ S. Ebnesajjad. - Amsterdam; Boston: Elsevier Science & Technology, – 2013. – 344 pt.

30. Biswas S. K. Friction and wear of PTFE - a review [Электронный ресурс]/ S. K. Biswas, K. Vijayan // Wear. – 1992. – Vol. 158. – Iss. – 1-2. – pp. 193-211. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004316489290039B> (дата обращения: 12.12.2015)

31. Паншин Ю.А. Фторопласты [Текст]/ Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. - Л.: Химия, 1978. – 229 с.

32. Филов В.А. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов [Текст]/ В.А. Филов. – Л.: Химия, 1990. – 732 с.

33. Fayolle B. Radiation induced embrittlement of PTFE [Text]/ B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu // Polymer. – 2003. – Т. 44. – № 9. – pp. 2773-2780.

34. Уткин В. В. Завод у двуречья. Кирово-Чепецкий химический комбинат имени Б.П. Константинова: в 4 т. [Текст]/В.В. Уткин. - Киров: ОАО "Дом печати - Вятка", 2006. – 240 с. – 4т.

35. Уткин В. В. Завод у двуречья. Кирово-Чепецкий химический комбинат имени Б.П. Константинова: в 4 т. [Текст]/ В.В. Уткин. – Киров: ОАО "Дом печати – Вятка", 2007. – 144 с. – т.3.

36. Штейнгарц В.Д. Фторуглероды [Текст]/ В.Д. Штейнгарц// Соровский образовательный журнал. – 1999. – №5. – С. 27-32.

37. Лачинов М.Б. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений: под редакцией проф. д.х.н В.П. Шибеева. Ч.1 [Электронный ресурс]/ М.Б. Логигов, Е.В. Черникова. – М.: Высшая школа, 2002. – 57 с.: Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/lachinov/1.pdf> (дата обращения: 25.09.2015).

38. Уолл Л.А. Фторополимеры [Текст] /Л.А. Уолл. – М.: Мир, 1975. – 448 с.

39. Воробьев В.А. Технология полимеров: учебник для вузов [Текст]/ В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1980. – 303 с.

40. Пат. РФ 2159254 МПК C08F114/26 Способ получения политетрафторэтилена [Текст]/ Боровнев Л.М., Еремина М.В., Захаров В.Ю. [и др.]; ОАО "Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова". 99101308/04, заяв. 19.01.1999, опубл. 20.11.2000.

41. Pat. USA 2559752 МПК C08F2/24; C08F14/18 Aqueous colloidal dispersions of polymers [Текст]/Kenneth L. Berry; Du Pont., заяв. 03.06.1951, опубл. 07.10.1951.

42. Poggio T., Advances in fluoropolymer dispersions [Text]/ T. Poggio , V. Kapeliouchko, V. Arcella [and other]// Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions. – 2004. – Vol. 87. – Iss. 1. – pp. 51-56.

43. Kim C.U. Emulsion polymerization of tetrafluoroethylene: effects of reaction conditions on particle formation/ C.U. Kim, J.M. Lee, S.K. Ihm [Text]// Journal of fluorine chemistry. – 1999. – Т. 96. - № 1. – pp. – 11-21.

44. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров [Текст]/ Б.А. Логинов. – Москва: ООО "Девятый элемент", 2008. — 128 с.

45. Kostov G. New approaches to the synthesis of functionalized fluorine-containing polymers [Text]/ G. Kostov, B. Ameduri, B. Boutevin// Journal of fluorine chemistry. – 2002. – Т. 11. - № 2. pp:171-176.

46. Виллемсон А.Л. Мировой рынок фторполимеров [Электронный ресурс]/ А.Л. Виллемсон// NC newchemistry.ru Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. – 2006.: Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4815&cat_id=&sword=%C2%E8%EB%EB%E5%EC%F1%EE%ED%20%C0.%CB (дата обращения 08.10.15).

47. Уткин В. В. Завод у двуречья. Кирово-Чепецкий химический комбинат: строительство, развитие, люди: в 4 т. [Текст]/ В.В. Уткин. – Киров: ОАО «Дом печати – Вятка», 2006. – 64 с. – 1 т.

48. Уткин В. В. Завод у двуречья. Кирово-Чепецкий химический комбинат: строительство, развитие, люди: в 4 т. [Текст]/ В.В. Уткин. - Киров: ОАО «Дом печати – Вятка», 2005. – 160 с. – 2 т.

49. Баскин, З. Л. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината [Текст]/ З. Л. Баскин, Д. А. Шабалин, Е. С. Выражейкин [и др.]//Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – N 3. – С. 13-23.

50. Доклад о состоянии окружающей среды в Кировской области в 2014 году [электронный ресурс]/ Г.В. Акпарисова, Е.Г. Андреева, Т.Я. Ашихмина [и др.]; под общ. ред. А.Н. Чемоданова. – Киров: 2015. – 210 с.: Режим доступа: <http://43.rpn.gov.ru/sites/default/files/users/urpn.kirov%40yandex.ru/25105-49-01-06.pdf> (дата обращения 13.10.15).

51. Хитрин С. В. Проблемы комплексного загрязнения водозабора промышленных центров на примере г. Кирова [Текст]/ С. В. Хитрин // Всероссийский семинар заведующих кафедрами экологии и охраны окружающей среды: сборник материалов. – Пермь. – 2006. – С. 206-212.

52. Мусихина Т. А. Прогноз качества воды реки Вятки в зоне санитарной охраны кировского водозабора [Текст]/ Т. А. Мусихина, А. Д. Клиндухова, З.Л. Баскин // Теоретическая и прикладная экология. – 2010. – N4. – С. 39-42.

53. О состоянии окружающей среды Кировской области в 2013 году: Региональный доклад [Электронный ресурс] / Г.В. Акпарисова, Т.Я. Ашихмина, Р.Г. Ахмадуллин [и др.]; под общ. ред. А.В. Албеговой. – Киров: 2014. – 192 с.: Режим доступа: <http://www.kirovreg.ru/econom/ecology/51914-49-01-RD.pdf> (дата обращения 10.02.2014).

54. Анализ ранее выполненных и проводимых в настоящее время исследований. Геодезическая съемка и гидрологическая характеристика системы водоотведения на отдельных участках. Гидрологическая оценка р.Елховка с учетом системы водоотведения до измерительного лотка. Водохозяйственный баланс. Комплексная оценка состояния водосборной территории системы

водоотведения: отчет о выполнении работ Камского филиала ФГУП «РосНИИВХ» [Текст], Пермь, 2009.

55. Результаты контроля качества вод р. Елховка за 2011-2014гг: справка от 27.02.2015 №43-23/62.

56. Фукс С.Л. Использование маточных растворов производства фторпласта для получения композиционных покрытий [Текст]/ С.Л. Фукс, С.В., Хитрин, С.В. Девятерикова [и др.]// Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 9. - С. 1491-1496.

57. Хитрин С.В. Экологические проблемы переработки отходов фторопластов [Текст]/ С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, С.В. Девятерикова [и др.]// Теоретическая и прикладная экологии. – 2011. - №1. – С.76-80.

58. Ошуев А.Г. Исследование состава продуктов термического распада политетрафторэтилена [Текст]/ А.Г. Ошуев, В.И. Львова, – М.: Наука, 1983. – 294 с.

59. Европейская практика обращения с отходами: проблемы, решения, перспективы [Электронный ресурс] – СПб, 2005. – 77 с.: Режим доступа: <http://www.waste.ru/uploads/library/wb2.pdf> (дата обращения: 24.08.2016).

60. Пат. РФ 2387632 МПК C07C21/185, C07C21/18, C07C17/367, C08F114/26 Способ переработки отходов политетрафторэтилена [Текст]/ И.Б. Блинов, С.А. Дедов, В.Н. Кузнецов [и др.], Общество с ограниченной ответственностью "Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината" (ООО "Завод полимеров КЧХК"), 2008128664/04, Заяв. 20.01.2010, Оpubл. 27.04.2010.

61. Пат. РФ 2292364 МПК C08J11/04 Способ получения порошка вторичного политетрафторэтилена [Текст]/ Н.В. Кудрявцев, А.В. Сеземин, В.А. Самара, Общество с ограниченной ответственностью "Композит" (ООО "Композит"), 2005139067/04, Заяв. 14.12.2005, Оpubл. 27.01.2007.

62. О переработке вторичного политетрафторэтилена: аннотационный отчет [Текст]/ В.Ю. Захаров, О.Б. Абрамов, Е.Р. Пурецкая. – Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова, 2001. – 23 с.

63. Пат. РФ 2341536 МПК C08F114/26, C08J11/10, B82B3/00 Способ получения нанодисперсного фторорганического материала [Текст] / В.Г. Курявый, В.М. Бузник, Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Институт химии ДВО РАН), 2007129178/04, Заяв. 30.07.2007, Оpubл. 20.12.2008.

64. авт. св. СССР № 692733 М. Кл. B29B 1/12 C 08 L 27/18 Способ измельчения отходов политетрафторэтилена [Текст]/ М.Н. Барсков, Л.Н. Дроздов, В.П. Калашков [и др.], 2616788, Заяв. 22.05.1978, Оpubл. 25.10.1979.

65. авт. св. СССР № 441807, М. Кл C 08f 29/16, B 29c 29/00 Способ получения изделий из вторичного спеченного фторопласта -4 со следующей формулировкой предмета изобретения [Текст]/ В.М. Холодова, К.В. Воеводин, Н.И. Холодов [и др.], 1881617, Заяв. 12.02.1973, Оpubл. 05.08.1975.

66. авт. св. СССР № 1680723A1, МПК C08J 11/10 Способ переработки отходов политетрафторэтилена [Текст]/ С.М. Гоглев, Б.П. Романов, В.Н. Евремов, Институт физики прочности и материаловедения СО АН СССР, 4710347/05, Заявл. 26.06.1989, Оpubл. 30.09.1991.

67. Пат. РФ 2133196 МПК B29B13/10, B29B17/00 Способ утилизации отходов фторопластов и получение преимущественно тонкодисперсного порошка и устройство для его осуществления [Текст]/ А.А. Уминский, В.В. Селянин, В.В. Анисимов, 2007129178/04, Заяв. 03.11.1998, Оpubл. 20.07.1999.

68. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности [Текст]/ П.М. Сиденко. - М.: Химия, 1977. -368 с.

69. Пугачев А.К. Методы измельчения отходов фторопластов [Электронный ресурс]/ А.К. Пугачев// Новые технологии инжиниринг. – 2011. – С. 1-10: Режим доступа: http://www.ntds.ru/statyi/115_metodi_izmelcheniya_othodov_ftoroplastov.pdf (дата обращения: 13.03.2015).

70. Пат. РФ 2497846 МПК C08J11/00, C08J11/04, C08F14/26, B29B17/00, B29K27/12, B29K27/18 Способ утилизации отходов политетрафторэтилена [Текст]/ В.Е. Рогов, Г.Д. Цыренова, Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН), № 2012116804/04, заяв. 24.04.2012, опубл. 10.11.2013.

71. Пат. РФ 2528054 МПК В29В17/00, В09В3/00, С08J11/00, С08J11/04, С08F114/26 Способ переработки фторопластов и материалов, их содержащих, с получением ультрадисперсного фторопласта и перфторпарафинов [Текст]/В.Ю. Филатов В. Ю., С.Л. Фукс Е.Н. Суханова [и др.], Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Вятский государственный университет» (ФГБОУ ВПО "ВятГУ"), № 2011149496/04, заяв. 05.12.2011, опубл. 10.09.2014.

72. Пат. РФ 1459190 МПК С07С21/185, С08J11/04 Способ разложения отходов политетрафторэтилена [Текст]/ А.М. Красовский, Е.М. Толстомятов, П.Н. Гракович [и др.], Институт механики металлополимерных систем АН БССР, № 4115960/04, Заяв. 30.06.1986, Опубл. 20.03.2000.

73. Авт. св. СССР 1775419 МПК С08J 11/04 Способ переработки политетрафторэтилена [Текст]/ А.К. Цветников, А.А. Уминский, Институт химии Дальневосточного отделения АН СССР, 4872647, Заяв. 10.09.1990, Опубл. 15.11.1992

74. Пат. РФ 2210577 МПК С08J11/04, С08J11/10 Способ утилизации отходов карбоцепных термопластов с получением тонкодисперсного порошка [Текст]/ А.А. Черепанов, С.В. Котков, О.М. Безрук, 2001126459/04, Заяв. 28.09.2001, Опубл. 20.08.2003

75. Цветников А.К. Физико-химические, структурные и химмотологические свойства нанодисперсного политетрафторэтилена «ФОРУМ» [Текст]/ А.К. Цветников// 10-я Всероссийская конференция «Химия фтора», сборник материалов, Томск.– 2015. – С. 170-174.

76. Янковой Д.С. Термическая деструкция отходов [Текст]/Д.С. Янковой, К.В. Ладыгин, С.И. Стомпель [и др.]// Экология производства. – 2013. – № 12. – с. 38-41.

77. Семёнов А.П. Технология изготовления и свойства содержащих фторопласт антифрикционных материалов [Текст]/ А.П. Семёнов, Р.М. Матвеевский, В.В. Поздняков. – М: Издательство АН СССР, 1963. – 64 с.

78. Бузник В. М. Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение) [Текст]/ В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. – 260 с.

79. Фукс С.Л. Исследование состава вторичных парафинов из производства фторопласта Ф-4Д [Текст]/ С.Л. Фукс, В.Ю. Филатов, Н.В. Агалакова [и др.]// Всерос. научно-техническая конф. «Наука-производство-технология-экология», сборник материалов, Киров. - 2004. – Т 3. – С. 174-175.

80. Краснов А.А. Роль операции измельчения в технологиях получения и переработки фторорганических соединений [Электронный ресурс] / А.А. Краснов // Новые технологии инжиниринг. С.1-4: Режим доступа: http://www.ntds.ru/statyi/037_izmelchenie_ftoroplastov.pdf (дата обращения 16.03.16).

81. Пугачев А.К. «Переработка фторопластов в изделия: технологии и оборудование» [Текст]/ А.К. Пугачев, О.А. Росляков. – Л.: Химия, 1987. – 168 с.

82. Краснов А.А. Композитные материалы со сверхтонким (нанометрическим) зерном [Электронный ресурс] / А.А. Краснов // Новые технологии инжиниринг. - С. 1-2: Режим доступа: http://www.ntds.ru/statyi/007_nanokompozity.pdf (дата обращения 16.03.16).

83. Краснов, А.А. Особенности роторно-вихревого измельчения фторопласта Ф-4 [Электронный ресурс] / А.А. Краснов А.А // Новые технологии инжиниринг. – С. 1-10: Режим доступа: http://www.ntds.ru/statyi/036_izmelchenie_ftoroplasta_na_rvm.pdf (дата обращения 16.03.16).

84. Meissner E. Technological parameters of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene [Text]/ E. Meissner, A. Wroblewska, E. Milchert// Polymer degradation and stability. – 2004. – Т. 83. – № 1. – pp. 163-172.

85. Jing Z. Synthesis of 1,2-diiodotetrafluoroethane with pyrolysis gas of waste polytetrafluoroethylene as raw material [электронный ресурс]/ Zhu Jing, Wang Baohe, Liu Dongzhi // Green Chemistry. – 2013. - № 15. – pp. 1042-1047.: Режим доступа: <http://www.tju.edu.cn/kxyj/xst/xslw/201507/P020150722310898405698.pdf> (Дата обращения: 08.08.2016).

86. Бузник В.М. Строение ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, полученных гидротермальным способом из промышленных отходов [Текст]/ В. М. Бузник, Ю. Е. Вопилов, С. А. Дедов [и др.]// Химия в интересах устойчивого развития. - 2010. - № 1. - С. 33 - 39.

87. Пат. РФ 2100376 МПК C08F114/26, C08J11/04, C08J11/10, C10M169/04, C10M169/04, C10M147:02, C10N30:06 Способ получения тонкодисперсного политетрафторэтилена, содержащая его смазочная композиция и концентрат смазочной композиции [Текст]/А.К. Цветников, В.М. Бузник, Л.А. Матвеев, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, № 95117209/04, заяв. 12.10.1995, опубл. 27.12.1997.

88. Никитин Л.Н. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров [Текст]/ Л.Н. Никитин, М.О. Галлямов, Э.Е. Саид-Галиев [и др.]// Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. - № 3. – С. 56-65.

89. Пат. РФ 2502668 МПК C01B31/02, B82B3/00, B82Y40/00, B82Y30/00 Способ получения углеродного наноматериала и углеродный наноматериал [Текст]/ В.Г. Курявый, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, № 2012116820/05, Заяв. 25.04.2012, Опубл. 25.04.2012.

90. Патент РФ 2212418 МПК C08F114/26, C08F14/26, C08L27/18 Способ получения ультрадисперсного политетрафторэтилена и дисперсия на его основе [Текст]/ Салдин В.И. Цветников А.К. Бузник В.М., Институт химии Дальневосточного отделения РАН, заяв.20.08.2002, опубл. 20.09.2003.

91. Бауман К. Материалы будущего: перспективные материалы для народного хозяйства. Пер. с нем. [Текст]/ К. Бауман, Р. Бернст, Ф. Г. Брауне [и др.]; под ред. А. Неймана. – Л.: Химия, 1985. – 234 с.

92. Wibler C. New Process for Recycling of Fluoropolymers [электронный ресурс]/ С. Wibler. – 2010.: Режим доступа: <http://www.chemanager-online.com/en/topics/chemicals-distribution/new-process-recycling-fluoropolymers> (дата обращения: 23.08.2016).

93. Берлин А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов [Текст]/А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

94. Крейдер К. Композиционные материалы с металлической матрицей [Текст]/ К. Крейдер; пер. с англ.; под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. – М.: Мир, 1978. – 503 с.

95. Галимов Э.Р. Основные тенденции в развитии и применении композиционных материалов в современной технике [Текст]/ Э.Р. Галимов // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева: сб. науч. тр., Казань. – 2000. – Ч. 2. – С. 20-25.

96. Проскурин Е.В. Защитные цинковые покрытия для жестких коррозионно-эрозионных условий эксплуатации [Текст]/ Е.В. Проскурин // Теория нефтегаз. – 2007. – № 9. – С. 42-51.

97. Харламов В.И. Сравнительный анализ технологических, экологических и экономических особенностей различных типов электролитов цинкования [Текст]/ В.И. Харламов, А.Н. Рогов, Д.Ю. Клоков// Оборудование регион, разработки, технологии, производство, – № 5 (13).

98. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы [Текст]/ Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

99. Целуйкин В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства [Текст]/ В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 287-301.

100. Хитрин С.В. Опыт разделения, переработки и утилизации отходов процесса синтеза фторопластов Ф-4Д [Текст]/ С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, С.В. Девятерикова [и др.]// Мир нефтепродуктов. – 2005. – №1. – С. 39-41.

101. Сарасеко М.Н. Получение и свойства композиционных материалов: керамика-металл, полимер-металл [Текст]/ М.Н. Сарасеко, И.Ф. Кашевич, Н.Ф. Шибкова // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. – № 1. – С.31-38.

102. Al-Ghamdi A. A. Stability of new electrostatic discharge protection and electromagnetic wave shielding effectiveness from poly(vinyl chloride)/graphite/nickel nanoconducting composites Polym [Текст]/ A.A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, N.A. Aal [and other]// Degrad. and Stab. – 2009. – № 6. – pp. 980-986.

103. Сытников Е. В. Композиционный электрод Ni/ПС как потенциометрический датчик [Текст]/ Е.В.Сытников // Материалы 3-й Ежегодной научн. конф. студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН/ ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону. – 2007. – С.107-108.

104. Клеменкова В.С. Исследование коррозионного поведения композиционных никельфторопластовых покрытий [Текст]/ В.С. Клеменкова, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель [и др.]// Покрытия и обработка поверхности: матер. 7-ой Междунар. выставки и конф., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва. – 2010. - С. 42-44.

105. Szeptycka B. The structure of the nanocomposite Ni-PTFE coatings and their tribological properties [Текст]/ B. Szeptycka// Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2008. – № S1. – с. 84-88.

106. Попов А.Н. Структура и триботехнические свойства покрытий политетрафторэтилена, дисперсно-упрочненного наночастицами, сформированных из активной газовой фазы [Текст]/ А.Н. Попов, В.П. Казаченко, А.В. Рогачев// Труды Белорусского государственного университета транспорта, Минск. – 2011. – С.121.

107. Cao J. Ferroelectric and Dielectric Properties of Strontium Bismuth Niobate Vanadates [Text]/ J. Cao, J. Wu //J. Materials Protection. – 2000. – V 33(4). – P.8.

108. Пат. РФ 2156838 МПК C25D15/00 Способ получения композиционных металлоалмазных покрытий [Текст]/ Е.В. Никитин, П.А. Поляков, Н.А. Калугин, Комбинат "Электрохимприбор", № 99108896/02, Заяв. 21.04.1999, Оpubл. 27.09.2000.

109. Пат. РФ 2404294 МПК C25D15/00 Композиционное металл-алмазное покрытие, способ его получения, электролит, алмазосодержащая добавка электролита и способ ее получения [Текст]/ Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, Е.А. Орлова [и др.], Закрытое акционерное общество "Алмазный Центр", Общество с ограниченной ответственностью "РАМ", № 2007144170/02, Заяв. 29.11.2007, Оpubл. 20.11.2010.

110. Шевченко Т. Ю. Электроосаждение КЭП цинк-коллоидный графит в нестационарном режиме [Текст]/ Т. Ю. Шевченко, Н. Д. Соловьева// 8-я Международная выставка и конференция "Покрытия и обработка поверхности": сборник докладов, Москва. – 2011. – С. 95-96.

111. Пат. РФ 2301289 МПК C25D15/00 Электролит цинкования [Текст]/А.Д. Жирнов, В.А. Ильин, В.В. Семенычев [и др.], Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов", № 2005139708/02, Заяв. 20.12.2005, Оpubл. 20.06.2007.

112. Осипов А.В. Влияние режима осаждения на свойства гальванических осадков цинк-никель [Текст]/ А.В. Осипов, Е.В. Ченцова// 8-я Международная выставка и конференция "Покрытия и обработка поверхности": сборник докладов, Москва. – 2011. – С. 52-53.

113. Чёрная Е.В. Электроосаждение коррозионно-стойких цинк-никелевых покрытий в аммиачном электролите [Текст]/ Е.В. Чёрная, И.Г. Бобрикова// 8-я Международная выставка и конференция "Покрытия и обработка поверхности": сборник докладов, Москва. – 2011. – С. 84-85.

114. Гусев М.С. Физико-химические свойства растворов электроосаждения сплава Zn–Ni [Текст]/ М.С. Гусев, Н.Д. Соловьева // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25). – Вып. 2. – С. 84-88.

115. Денисенко Е.А. Влияние фторсодержащей добавки на коррозионные свойства композиционного материала на основе сплава олово-цинк из цитратного электролита [Текст]/ Е.А. Денисенко, Д.В. Лаптий, А.И. Бурда// 8-я Международная выставка и конференция “Покрытия и обработка поверхности”: сборник докладов, Москва. – 2011. – С. 29-30.

116. Субботина О.Ю. Цинкнаполненные покрытия: особенности применения и испытаний [Текст]/ О.Ю. Субботина, О.В. Ярославцев // Защита от коррозии. – 2006. - № 12. – С. 34-39.

117. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст]/ Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

118. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий [Текст]/ М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. - Л.: Машиностроение, 1989. – 468 с.

119. Крешков А.П. Курс аналитической химии. Количественный анализ: учеб. [Текст]/ Крешков А.П., А.А. Ярославцев; под ред. А.П. Крешкова. – 5-е изд., испр. – М.: Химия, 1982. – 312 с.

120. ГОСТ 9.308-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний [Текст]. – Введ. 1987-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 21 с.

121. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости [Текст]. – Введ. 1987-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 17 с.

122. ГОСТ 9.309-86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов

при получении покрытий [Текст]. – Введ. 1986-21-01. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 20 с.

123. Дейнега Ю.Ф. Электрофоретические композиционные покрытия [Текст]/ Ю.Ф. Дейнега, З.Р. Ульберг. – М.: Химия, 1989. – 240 с.

124. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: учеб. для хим. -технолог. спец. вузов [Текст]/ Л.И. Антропов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.

125. Егер Э. Методы измерения в электрохимии [Текст]/ Э. Егер, А. Залкинд; пер. с англ. В. С. Маркина, В. Ф. Пастушенко; под ред. Ю.А. Чизмаджеева. – М.: Мир, 1977. – 585 с.

126. ГОСТ Р 12038-1984. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести [Текст]. - Введ. 1986-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 60 с.

127. Лисовицкая О.В. Фитотестирование: основные подходы, проблемы лабораторного метода и современные решения [Текст]/ О.В. Лисовицкая, В.А. Терехова// Доклады по экологическому почвоведению. – 2010. - №1. - Вып. 13. - С. 1-18.

128. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов РЭФИА, НИИ-ПРИРОДА МОСКВА-2002. – 61 с.

129. Домрачева Л.И. Применение тетразольно-топографического метода определения дегидрогеназной активности цианобактерий в загрязнённых средах [Текст]/ Л.И. Домрачева, Л.В. Кондакова, Т.Я. Ашихмина [и др.]// Теоретическая и прикладная экология. – 2008. – № 2. – С. 23-28.

130. Огородникова С.Ю. Комплексная оценка состояния цианобактерий *Nostoc paludosum* Kutz при воздействии различных поллютантов/ С.Ю. Огородникова, Ю.Н. Зыкова, Г.И. Березин [и др.]// Теоретическая и прикладная экология. – 2010. – № 3. - С. 47–52.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

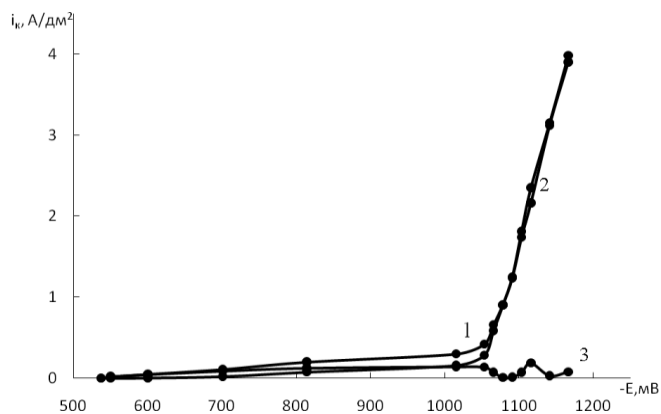
Таблица А.1 - Химический состав дисперсий

Дисперсия	Содержание компонентов						
	Na ⁺ , K ⁺ , г/л	P _{общ} , мг/л	NH ₄ ⁺ , г/л	F ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , г/л	Эмульгатор (суммарное содержание производных димера и тримера ОГФП), г/л	ОП-7, г/л
МР СКФ-26	0,21±0,03	67,7±1,99	0,17±0,04	60,00±3,30	0,97±0,22	0,02±0,007	-
МР СКФ-32	0,17±0,03	34,9±2,23	0,07±0,03	4,70±0,51	0,17±0,06	0,16±0,04	-
МР Ф-4Д	-	-	0,02±0,005	31,30±2,16	-	-	следы
Суспензия Ф-4Д	-	-	-	-	-	-	150±3,52
Суспензия Ф-4МД	0,16±0,03	-	1,2±0,02	320±5,23	0,47±0,12	0,81–2,20	50,0-62,0

Примечание: «-» – не обнаружено

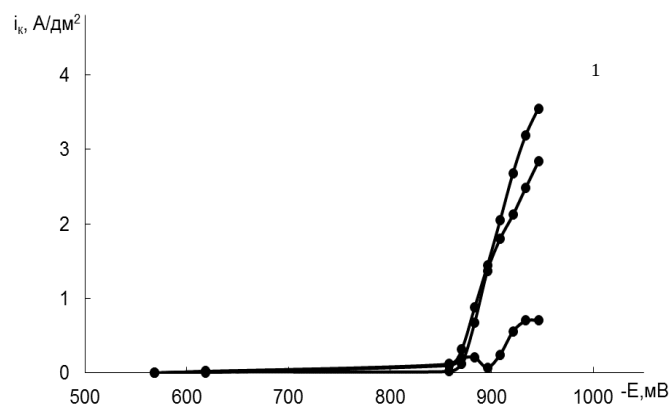
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)



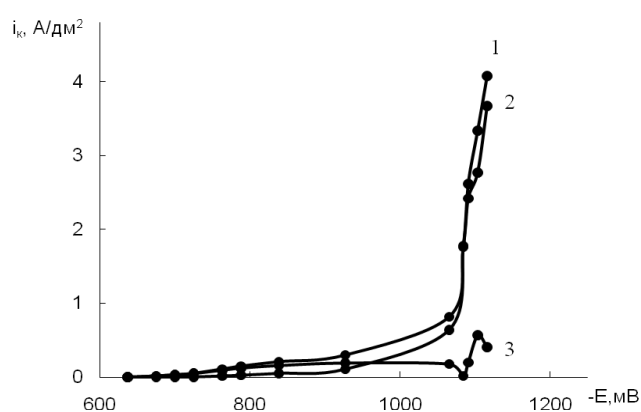
а:

1 – общая; 2 – восстановление Zn^{2+} ; 3 – восстановление H^+



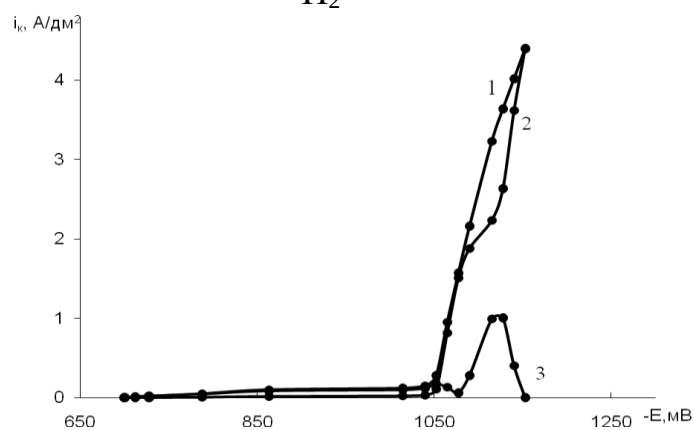
б:

1 – КЭП цинк – ВДФ-ГФП; 2 – Zn; 3 – H_2



в:

1 – КЭП цинк – ТФХЭ-ВДФ; 2 – Zn; 3 – H_2

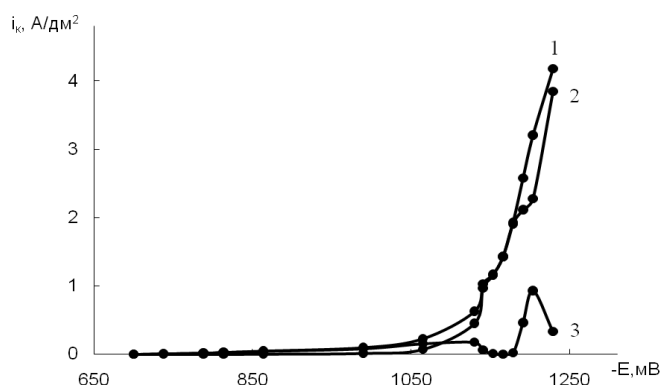


г:

1 – КЭП цинк – ПТФЭ; 2 – Zn; 3 – H_2

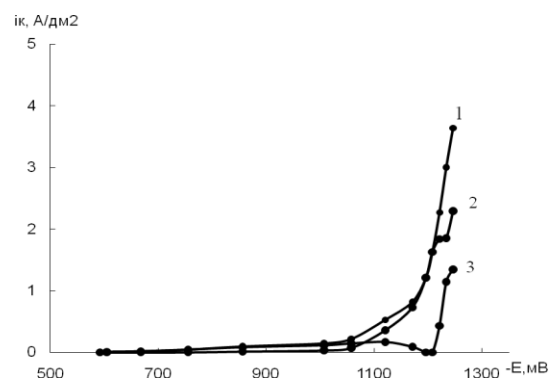
Рисунок Б.1 - КПК в электролитах:

а-№1; б-№2; в-№3; г-№4



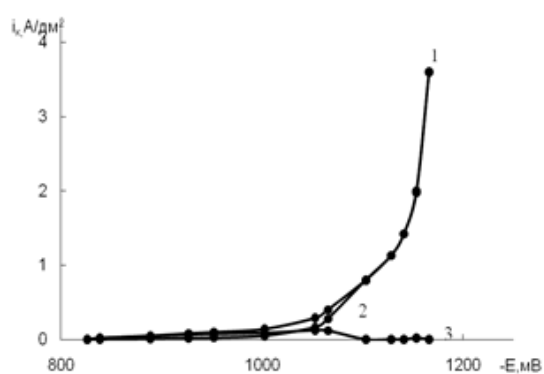
а:

1 – КЭП цинк – ПТФЭ; 2 – Zn; 3 – H₂



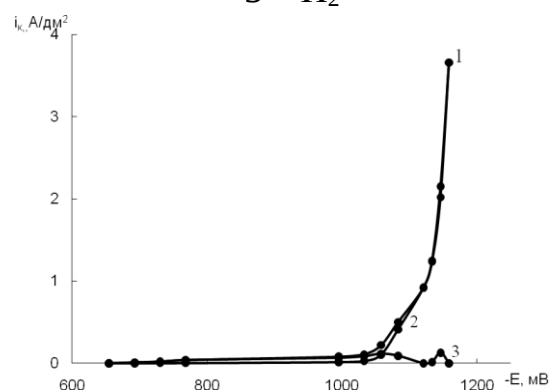
б:

1 – КЭП цинк – ТФЭ-ГФП; 2 – Zn; 3 – H₂



в:

1 – КЭП цинк – ПТФЭ; 2 – Zn; 3 – H₂



г:

1 – КЭП цинк – ТФЭ-ГФП; 2 – Zn; 3 – H₂

Рисунок Б.2 – КПК в электролитах с добавлением суспензий ФП:

а – № 5; б – № 6; в – № 7; г – № 8