

УДК 574:621.45.038.72:666.1.036.852:631.22

И. В. СТЕФАНЮК¹, В. Г. ШКАДРЕЦОВА¹, В. В. КУЗЬМИЧ², В. Г. МАРКЕВИЧ²

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ ЖИВОТНОВОДЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

¹*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,*

²*Научно-практический центр НАН Беларуси по механизации сельского хозяйства*

(Поступила в редакцию 23.11.2006)

Введение. В условиях рыночной экономики в связи с острым дефицитом и резким подорожанием металлов значительно возросла актуальность их защиты от коррозии, в частности для оборудования животноводческих комплексов с повышенной агрессивностью микроклимата.

Согласно нормам технологического проектирования, атмосфера животноводческих помещений содержит 0,2% углекислого газа, 0,02 мг/л аммиака, 0,01 мг/л сероводорода. Степень агрессивности микроклимата по отношению к изделиям из металла зависит от состава, характера и влажности среды. Коррозионная активность жидких сред значительно возрастает в зонах интенсивного испарения и повышенной концентрации газов по ватерлинии (в местах периодического смачивания). Высокой агрессивностью обладают дезинфицирующие составы, которыми периодически обрабатывают животноводческие помещения. Они имеют, как правило, сильнощелочную реакцию и применяются в подогретом виде (до 70–80 °С) [1].

Наибольшему коррозионному разрушению подвергается оборудование систем навозоудаления, поения, кормления, а также стойловые ограждения, являющиеся наиболее материалоемкой составляющей оборудования ферм КРС. Разрушительного воздействия коррозии можно избежать, применяя коррозионностойкие покрытия на стадии изготовления оборудования.

Результаты сравнительного исследования различных покрытий, проведенные в ЗАО «Ставан-Комплекс» [2], показали, что основным недостатком органических покрытий является их водопроницаемость и деструкция. Широко применяемые цинковые покрытия в присутствии аммиака и сероводорода недостаточно долговечны. К числу наиболее эффективных и перспективных покрытий отнесены стеклоэмалевые покрытия.

Защита от коррозии углеродистых сталей стеклоэмалевыми покрытиями определяется устойчивостью к агрессивным средам, истиранию и старению, отсутствием пор, водопоглощения, подслоной коррозии.

Разработанные Институтом энергетики АПК НАН Беларуси совместно с Институтом общей и неорганической химии НАН Беларуси безгрунтовые стеклоэмалевые покрытия позволяют за счет применения новой технологии (нанесения эмали непосредственно на металл без использования промежуточного слоя) уменьшить толщину покрытия с 0,60 до 0,25 мм, что способствует увеличению эластичности и прочности покрытия при отсутствии деформации защищаемой подложки, а также снижению энергоемкости покрытия. Дополнительным преимуществом разработанных эмалей является использование в их составе отходов производства (боя оконного стекла – до 45%, отсевов щебенки гранитоидных пород Микашевичского месторождения – до 15%), что снижает их себестоимость, уменьшает количество ввозимых из-за рубежа сырьевых материалов.

Цель настоящей работы – санитарно-химическое и токсиколого-гигиеническое исследование щелочеустойчивых безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий № 193/17 и № 231, предлагаемых в качестве антикоррозионной защиты системы поения животных.

Состав эмали № 193/17 отличается пониженным содержанием дефицитного и дорогостоящего оксида кобальта (0,25%) и высоким содержанием (45%) стеклобоя оконного стекла [3] Гомельского стеклозавода; состав эмали № 231 содержит 25% стеклобоя оконного стекла и 15,5% отсевов щебенки [4] гранитоидных пород Микашевичского месторождения.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являлись фритты разработанных щелочестойких стеклоэмалевых покрытий и заэмалированные стальные чаши-поилки емкостью 1,5 л, кастрюли емкостью 1 и 3 л, изготовленные в цехе эмалирования ОАО «САНТЭП» (г. Гомель) и ОАО «Борисовский завод «Металлист» соответственно.

Фритты стеклоэмалевых безгрунтовых покрытий № 231 и № 193/17 сплавлены на КУП «Слонимская фабрика перо-пуховых изделий» во вращающейся газовой печи в количестве 350 кг при температуре 1250–1300 °С в течение 3,5 ч согласно [5]. Свойства фритт приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Свойства фритт испытанных стеклоэмалей

Физико-химические свойства	Индекс эмали	
	№ 193/17	№ 231
Растекаемость при (860 ± 5)°С, мм	50–55	50–56
Щелочестойкость (потери массы) в 1 н р-ре NaOH, %	1,6–1,8	1,9–2,2
Водоустойчивость (потери массы) в дистиллированной воде при 98 °С, %	0,1–0,2	0,1–0,15

Фритта стеклоэмалей однородная, не содержит посторонних включений и загрязнений, размеры гранул 0,1–20 мм, предназначена для нанесения без промежуточного слоя на внутреннюю и наружную поверхности деталей стального оборудования животноводческих ферм.

Нанесение покрытий на стальные образцы проводили шликерным методом согласно технологическому регламенту. Шликер готовили мокрым помолом фритты в шаровой мельнице с добавлением 5–6% глины огнеупорной, 0,75–1% электролитов и наполнителя в количестве 6–10% (песок кварцевый тонкомолотый и др.). На испытуемые образцы шликер наносили методом окунания. Сушку покрытий проводили в конвейерном электрическом сушиле при 120–140 °С, обжиг – в конвейерной электрической печи СЕО-5.70.12/9-2-Х1 при 850–860 °С. Показатели свойств покрытий следующие: толщина покрытия – 250–300 мкм, прочность на удар – 0,6–1,0 Дж, скорость коррозии – 0,015 мм в год.

Образцы фритты заливали дистиллированной водой при 100 °С из расчета на 1 г на 10 мл, экспозиция – 3-е суток.

Кожно-раздражающее действие. Водные вытяжки проверяли на выстриженных участках спин белых крыс при экспозиции 4 ч, площадь аппликации – 16 см², доза – 20 мкл/см².

Действие на слизистые. Однократную инстилляцию 50 мкл водных вытяжек из фритт стеклоэмали проводили в нижний конъюнктивальный свод правого глаза морских свинок, левый глаз служил контролем, куда аналогичным образом вводили дистиллированную воду в том же объеме.

Оценка острой токсичности. Исследования проводили на анализаторе токсичности типа АТ-04 с использованием клеточного тест-объекта – замороженной в парах жидкого азота спермы быка. Принцип метода основан на анализе зависимости показателя подвижности суспензии сперматозоидов от времени под воздействием химических соединений $m = f(t)$, на основе которого рассчитывается индекс токсичности I_t . Показатель подвижности определен как $m = d C_n V$, где d – постоянный коэффициент; C_n – концентрация подвижных клеток; V – средний модуль скорости клеток.

Оценку показателя подвижности осуществляли путем подсчета изменений интенсивности светового потока при движении сперматозоидов через оптический зонд. Испытания проведены в Республиканском центре гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья.

Определение миграции химических веществ из стеклоэмали. Образцы стальной эмалированной посуды наполняли дистиллированной водой при температуре 20 °С, экспозиция – 3-е суток, температура и влажность воздуха – 22,5–26 °С, 81–91% соответственно. Испытательное оборудо-

вание – ААС «Сатурн 3-П1», колориметр КФК-2. Химический анализ веществ, приведенных в табл. 2, осуществляли по нормативной документации [6, 7]. Испытания проведены в Минском областном центре гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья.

Результаты и их обсуждение

1. Токсикологические испытания фритт разработанных стеклоэмалей (пробы № 193/17, № 231) показали, что при воздействии дистиллированной воды при 100 °С в течение 3 сут не выделяются вредные вещества кожно-раздражающего действия. Трехкратные (интервал 1 сут) аппликации водных вытяжек из этих проб на выстриженные участки спин белых крыс не вызывали внешних признаков раздражения кожных покровов (эритемы и отека), кожа оставалась гладкой, эластичной, не теряла естественного цвета, изменения толщины кожи не установлены. В течение всего периода наблюдения подопытные животные оставались активными, хорошо поедали корм. Средний общесуммарный балл кожно-раздражающего действия в обоих случаях составил 0 баллов, т. е. нулевой класс.

2. При введении водных вытяжек из проб стеклоэмалей № 231 и № 193/17 в нижний конъюнктивальный свод правого глаза морских свинок не наблюдалось развития явлений раздражения слизистых оболочек через 1 и 24 ч после воздействия.

3. В результате оценки острой токсичности водных вытяжек из проб фритты № 231 и № 193/17 установлено, что индекс токсичности водной вытяжки из образца № 193/17 составил 111,2%, из образца № 231 – 117,0% (водная вытяжка считается нетоксичной, если I_t составляет от 70,0 до 120,0%), что свидетельствует об отсутствии миграции токсичных элементов из проб № 193/17 и № 231.

Таким образом, водные вытяжки из фритт исследованных стеклоэмалей не обладают раздражающим действием на неповрежденные кожные покровы и слизистые оболочки глаз экспериментальных животных и токсическими свойствами на клеточную тест-культуру.

4. Водные вытяжки из стеклоэмалевых покрытий № 193/17 и № 231 обследовали визуально на цвет и запах. Модельные вытяжки образцов бесцветные, прозрачные, без осадка, мути и запаха. После экспозиции в модельных растворах цвет и блеск покрытия не изменился, пограничная линия не образовалась.

Результаты количественного химического анализа водной вытяжки на присутствие элементов, переходящих в водную фазу с поверхности эмалированных изделий, приведены в табл. 2. При проведении исследований основным критерием оценки являлись значения допустимых количеств миграции (ДКМ) химических веществ.

Т а б л и ц а 2. Содержание химических веществ в водных вытяжках с поверхностей эмалированных изделий

Химическое вещество	Количество химических веществ, перешедших в модельные растворы, мг/л			Допустимое количество миграции веществ, мг/л, не более
	№ 193/17*	№ 193/17**	№ 231***	
Алюминий	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,5
Титан	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,1
Марганец	0,006	0,009	Не обнаружено	0,1
Железо	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,3
Хром	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,1
Никель	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,1
Кобальт	Не обнаружено	0,002	Не обнаружено	0,1
Бор	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,5
Мышьяк	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,05
Фтор	0,12	0,1	0,12	0,5

* Чаша-поилка (1,5 л).

** Кастрюля (1 л).

*** Кастрюля (3 л).

Данные таблицы показывают, что из покрытия № 231 и № 193/17 мигрирует 0,10–0,12 мг/л фтора при допустимом количестве 0,5 мг/л. Из покрытия № 193/17 мигрирует 0,006–0,009 мг/л марганца при нормируемой величине 0,1 мг/л; а также в одном из образцов, покрытых эмалью № 193/17, в водную вытяжку мигрирует 0,002 мг/л кобальта при допустимых количествах миграции этого элемента 0,1 мг/л. Следовательно, в модельные растворы фтор мигрирует в 5 раз меньше допустимого уровня миграции, а марганец и кобальт – в 13 и 50 раз соответственно.

Таким образом, миграция вредных химических веществ в водные вытяжки из стеклоэмалевых покрытий № 193/17 и № 231 находится в пределах, регламентируемых [8, 9].

Выводы

1. Водные вытяжки из фритт стеклоэмалей № 193/17 и № 231 не обладают раздражающим действием на неповрежденные кожные покровы и слизистые оболочки глаз экспериментальных животных.

2. Фритты стеклоэмалей № 193/17 и № 231 не обладают токсическими свойствами на клеточную тест-культуру.

3. Миграция вредных веществ в водные вытяжки стеклоэмалевых покрытий № 193/17 и № 231 находится в пределах, регламентируемых СанПиН 13-3 РБ 01 и ГОСТ 24788-2001.

4. Проведенные санитарно-химические и токсиколого-гигиенические испытания разработанных стеклоэмалевых покрытий показали экологическую безопасность их применения для антикоррозионной защиты деталей систем водопоя животных.

Литература

1. Б и б л ы й К. Н., М а т о ш к о И. В. Противокоррозионная защита оборудования в животноводстве. М.: Росагропромиздат, 1988.

2. К а з а к К. В., К а з а к А. К., Д и д е н к о В. В. Селикатно-эмалевые покрытия труб // Энергетика региона. 2004. № 2. С. 31–33.

3. Стеклобой для стеклянной тары: ТУ РБ 05544466.418-95. Введ. 03.08.2000. Минск: Белстандарт, 1995.

4. Крошка гранитная и мраморная фракционная: ТУ РБ 37466682.002-98. Введ. 15.04.1998. Минск: Белстандарт, 1999.

5. Эмали силикатные безгрунтовые: ТУ ВУ 100029049.041-2005. Введ. 04.08.2005. Минск, 2005.

6. Инструкция 1.1.11-12-35-2004. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ: утв. МЗ РБ 14.12.2004. Минск: МЗ РБ, 2004.

7. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных др. синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами № 880-71: утв. МЗ РБ 02.02.71.

8. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами: СанПиН 13-3 РБ 01. Введ. 19.09.2001. Минск: МЗ РБ, 2001.

9. Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия: ГОСТ 24788–2001. Введ. 03.01.2003. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2003.

I. V. STEFANYUK, V. G. SHKADRETSOVA, V. V. KUZMICH, V. G. MARKEVICH

DETERMINATION OF THE ECOLOGICAL SAFETY OF ANTICORROSIVE GLASS-ENAMEL COATINGS FOR PROTECTION OF DETAILS OF CATTLE BREEDING EQUIPMENT

Summary

As a result of the sanitary-chemical and toxicological-hygienic researches of developed unprimed coatings it is established that they meet the requirements of safety shown to the system of watering animals and are suitable for protection against corrosion of details of the equipment of cattle breeding farms.