

УДК 621.357(047.31)

В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;
И.Н. Кандидатова, канд. хим. наук;
И.Е. Малашонок, доц., канд. хим. наук;
В.И. Чепрасова, асп.
(БГТУ, г.Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В работе изучена возможность получения различных соединений из отходов промышленных гальванических производств, которые могут быть впоследствии использованы как неорганические пигменты. В качестве объектов изучения были использованы отработанные электролиты никелирования, хромирования, меднения и цинкования промышленных предприятий Республики Беларусь.

Изучены составы исходных отработанных электролитов нанесения покрытий на стальные изделия. На основании анализа литературных данных для извлечения соединений никеля, хрома, меди и цинка был выбран и использован реагентный способ.

Проведено определение исходного содержания ионов никеля, хрома (III), меди (II), цинка в отработанных растворах электролитов нанесения покрытий. Предложены технологические схемы переработки отработанных растворов никелирования [1], хромирования [2], меднения и цинкования [3] для получения никель-, хром-, медь- и цинксодержащих пигментов. Рассмотрена и изучена возможность использования для получения фосфатов никеля (II) и хрома (III) растворов обезжиривания, применяемых на промышленных предприятиях, при подготовке поверхности стальных изделий для нанесения покрытий.

Разработаны лабораторные способы получения из отработанных растворов электролитов гальванических производств следующих соединений: оксида и фосфата никеля и хрома (III), а также фосфата, пирофосфата и оксида цинка, оксида меди (I), ацетата и карбоната гидроксомеди (II), фосфата меди (II). Все полученные образцы соединений изучены современными физико-химическими методами: методом элементного анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии поглощения, проведен комплексный термический анализ образцов.

Из достаточно концентрированных отработанных растворов никелирования ($68,5 \pm 5$ г/л ионов Ni^{2+}) получен фосфат никеля осаждением ортофосфатом натрия и раствором обезжиривания (5–10 г/л NaOH , 20–40 г/л Na_2CO_3 , 20–40 г/л Na_3PO_4). Установлено, что в случае использования разбавленных отработанных растворов никелирования получить фосфат никеля действием обезжиривающих растворов и концентрированных раствором фосфата натрия не удастся. Гидроксид никеля (II) из разбавленных отработанных растворов осаждали концентрированным (30%) раствором щелочи (NaOH). Оксид никеля получали прокаливанием осажденного гидроксида никеля (II) при 240°C .

Изучен способ получения оксида хрома (III) и фосфата хрома (III) из отработанных растворов хромирования, которые являются достаточно концентрированными по содержанию соединений хрома. В процессе получения оксида и фосфата хрома (III) использовались разные восстановители хрома (VI) в хром (III). Наиболее приемлемым восстановителем является сульфит натрия (Na_2SO_3). Осаждение гидроксида хрома (III) вели 25% раствором аммиака. Из одной части гидроксида хрома (III) прокаливанием при 500°C получали пигментный оксид хрома (III), а другую часть переводили в сульфат хрома (III), из раствора которого получали фосфат хрома (III).

Полученные из отработанных растворов образцы никель- и хромсодержащих пигментов содержали неопределяемые примеси от 5 до 8% масс., в зависимости от способа получения.

Для получения пигментного фосфата цинка кислые отработанные растворы цинкования вначале нейтрализовывались содой, а затем проводилось осаждение раствором Na_2HPO_4 . Осадок отфильтровывали, промывали, высушивали, а затем прокаливали. Прокаленный осадок был белого цвета. Согласно данным рентгенофазового анализа прокаленный образец был однофазным и представляли собой дифосфат цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Из отработанных растворов меднения были получены: оксид меди (I), ацетат меди (II), карбонат гидроксомеди (I), смесь фосфатов меди (II). Получение пигментов на основе фосфата меди (II) осуществляется осаждением ионов меди фосфат-ионами. В качестве осадителя использовался отработанный раствор химического обезжиривания. В результате проведенных исследований предварительно было выбрано оптимальное соотношение отработанного электролита меднения и осадителя, обеспечивающее максимальную степень извлечения ионов меди (II). Полученный осадок промывали методом декантации и центрифугировали. Пигментную пасту высушивали в су-

шильном шкафу и измельчали до получения мелкодисперсного порошка в агатовой ступке. Высушенный осадок был плотным, мелкодисперсным, сине-голубого цвета и по результатам рентгенофазового анализа представлял собой смесь фосфатов меди.

Были изучены технико-физические свойства (маслоемкость, рН водной вытяжки и водорастворимость) синтезированных соединений с целью определения возможности применения их в качестве пигментов для защитных лакокрасочных материалов, в результате чего было установлено, что все полученные образцы удовлетворяют предъявляемым требованиям. На основе полученных соединений были разработаны лакокрасочные композиции, физико-механические (адгезия, твердость, прочность при ударе) и защитные свойства покрытий на основе которых были исследованы в дальнейшем. Все исследованные покрытия характеризовались высокими физико-механическими свойствами. Лучшие защитные свойства проявили составы на основе оксида хрома, оксида цинка, оксида меди (I). Разработанный лакокрасочный состав на основе оксида цинка не уступает по качеству промышленно производимым алкидным грунтовкам. При этом разработанный состав грунтовки более чем в 2,5 раза превосходит промышленно выпускаемые по твердости покрытия и обладает в 2 раза большей прочностью при ударе.

Электрохимическим (потенциодинамическим) методом на основе анодной и катодной поляризации стали изучены антикоррозионные свойства полученных пигментов. Определены токи коррозии образцов стальных пластинок покрытых лакокрасочным материалом, содержащим в качестве пигментов, выделенные из отработанных растворов никелирования, хромирования, меднения и цинкования различные соединения. По величинам токов коррозии рассчитаны весовой и глубинный показатели. Электрохимические исследования коррозионной стойкости образцов проводили в растворе хлорида натрия.

Количественную оценку эффективности методов защиты металлов от коррозии проводили по следующим показателям: защитный эффект, степень защиты или коэффициент защитного действия. На основании проведенных исследований установлено, что наиболее эффективные антикоррозионные свойства проявляют следующие соединения: фосфат никеля ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$), фосфат хрома ($\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$), оксид хрома (Cr_2O_3), пигмент на основе фосфата цинка ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) с примесью фосфатов железа (II), фосфат цинка ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), оксид цинка (ZnO), карбонат гидроксомеди ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$), карбонат меди ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$). а также ацетат натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ашуйко, В.А. Получение никельсодержащих пигментов осаждением из отработанных электролитов никелирования / В.А. Ашуйко, И.Н. Кандидатова, Л.Н. Новикова // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2015. – № 3. – С. 127–131.

2 Ашуйко, В.А. Переработка отработанных хромсодержащих растворов гальванических производств / В.А. Ашуйко, И.Н. Кандидатова, Л.Н. Новикова // Сборник докладов IV Междунар. научной экологической конф. «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства», Краснодар, 24–25 марта 2015 г. : Краснодар, 2015. – С. 624–629.

3 Кандидатова, И.Н. Синтез цинксодержащих пигментов из отработанных электролитов цинкования / И.Н. Кандидатова, А.В. Степанцевич, Т.А. Алексеева // Материалы Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2015», Минск, 1–4 декабря 2015 г. – Минск, 2015. – С. 349.

УДК. 621.791

А.М. Гиро, вед. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук;
А.А. Глушков, науч. сотр.
(БГУИР, г. Минск)

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОГРАММНО-УПРАВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ИМПУЛЬСНОГО ТОКА С ВЫСОКИМ ВЫХОДНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ

Одним из путей дальнейшего увеличения плотности межсоединений в интегральных схемах является 3-D интеграция с помощью сквозных отверстий в кремниевых подложках. С этой целью, сквозные отверстия с высоким аспектным соотношением в кремниевых подложках заполняются материалом с высокой электропроводностью. Заполнение отверстий производится методом электрохимического осаждения, а в качестве проводящего материала может быть использована медь, имеющая высокую электропроводность и токонесущую способность.

При электрохимическом заполнении отверстий на постоянном токе наблюдается сильная неоднородность распределения плотности тока, что приводит к неравномерному росту покрытия и появлению пустот в отверстиях [1].

Одним из путей получения беспористых покрытий в отверстиях с высоким аспектным соотношением является использование электро-