

Н.Е. Акулич, асп. akulitch.nadejda@yandex.ru;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;
И. И. Курило, доц., канд. хим. наук;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВАНДАТОВ ВИСМУТА И ЖЕЛЕЗА

В настоящее время приоритетным направлением в лакокрасочной промышленности является разработка и производство нетоксичных антикоррозионных пигментов, способных заменить высокоэффективные пигменты, содержащие свинец и шестивалентный хром. Целью работы является исследование физико-химических свойств менее токсичных ванадатов висмута и железа, предлагаемых в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали, а также антикоррозионных пигментов в лакокрасочных покрытиях [1].

Основными характеристиками пигментов являются цвет, укрывистость, интенсивность окраски, форма и размер частиц, смачиваемость, маслосмачиваемость, устойчивость к атмосферным воздействиям, свету, теплу, химическая стойкость [2]. Свойства пигментов в значительной степени определяются условиями его синтеза. Для синтеза ванадатов металлов перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов.

Пигменты BiVO_4 , FeVO_4 и смешанный $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$ в соотношении 50:50 синтезировали по методике сольвотермического метода путем смешивания растворов ортованадата натрия и раствора нитрата соответствующей соли с последующим прокаливанием при 500°C в течение 1 ч [3].

Маслосмачиваемость первого рода, равную минимальному количеству масла (в г или см^3), требующемуся для смачивания 100 г пигмента и получения густой пасты, определяли по ГОСТ 21119.8–75.

Цвет синтезированных порошков определяли по каталогу RAL [4].

Определение размеров частиц полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе Analysette 22.

Дисперсность синтезированного пигмента рассчитывали по формуле:

$$D = 1/r, \quad (1)$$

где r – линейный размер частиц пигмента в преобладающей фракции.

Определение эффективной энергии активации A анодного процесса растворения углеродистой стали в суспензии пигментов проводили температурно-кинетическим методом [5].

Для оценки ингибирующих свойств синтезированных пигментов использовали электрохимический метод. Катодные и анодные поляризационные кривые, отражающие поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп площадью 1 см^2 в перемешиваемой суспензии пигмента в 3 % растворе NaCl, записывали с использованием потенциостата марки ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода. Токи коррозии углеродистой стали 08кп в суспензии пигмента определяли по пересечению прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах [5].

Для полученных пигментов дисперсность составляет $0,05\text{--}10,0 \text{ мкм}^{-1}$; для исследуемых пигментов маслосъемность первого рода находится в пределах $23\text{--}41 \text{ г/100 г}$, что характерно для большинства пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности. Низкая маслосъемность и высокая дисперсность пигментов дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких лакокрасочных пленок.

Номер цвета по каталогу RAL для пигмента BiVO_4 1021 (rare yellow), для пигмента $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$ – 8004 (copper brown), для пигмента FeVO_4 – 8015 (chestnut brown).

Значения эффективной энергии активации анодного окисления углеродистой стали в 3 % NaCl, находятся в интервале $40\text{--}78 \text{ кДж/моль}$, что указывает на замедленную электрохимическую стадию растворения железа [5].

Эффективная энергия активации анодного процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента FeVO_4 и смешанного $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$ в 3 % растворе NaCl в области перенапряжений $100\text{--}400 \text{ мВ}$ находится в пределах $40\text{--}165 \text{ кДж/моль}$ и $38\text{--}115 \text{ кДж/моль}$ соответственно, а в суспензии пигмента BiVO_4 в области перенапряжений $100\text{--}300 \text{ мВ}$ несколько ниже и находится в пределах $25\text{--}48 \text{ кДж/моль}$, что позволяет предположить, что анодная реакция контролируется стадией разряда ионов. В области перенапряжений $300\text{--}400 \text{ мВ}$ эффективная энергия активации углеродистой стали в суспензии пигмента BiVO_4 находится в пределах $18\text{--}26 \text{ кДж/моль}$, что характерно для диффузионной кинетики с замедлением стадии отвода катионов железа от поверхности и может косвенно указывать на адсорбцию пигмента на стали.

Катодные и анодные потенциостатические кривые стали 08кп в растворе суспензий при перемешивании представлены на рисунке 1.

Плотность тока коррозии стали 08кп в 3% NaCl (кривые 1, 1') составляет 2,512 мА/см² (при перемешивании).

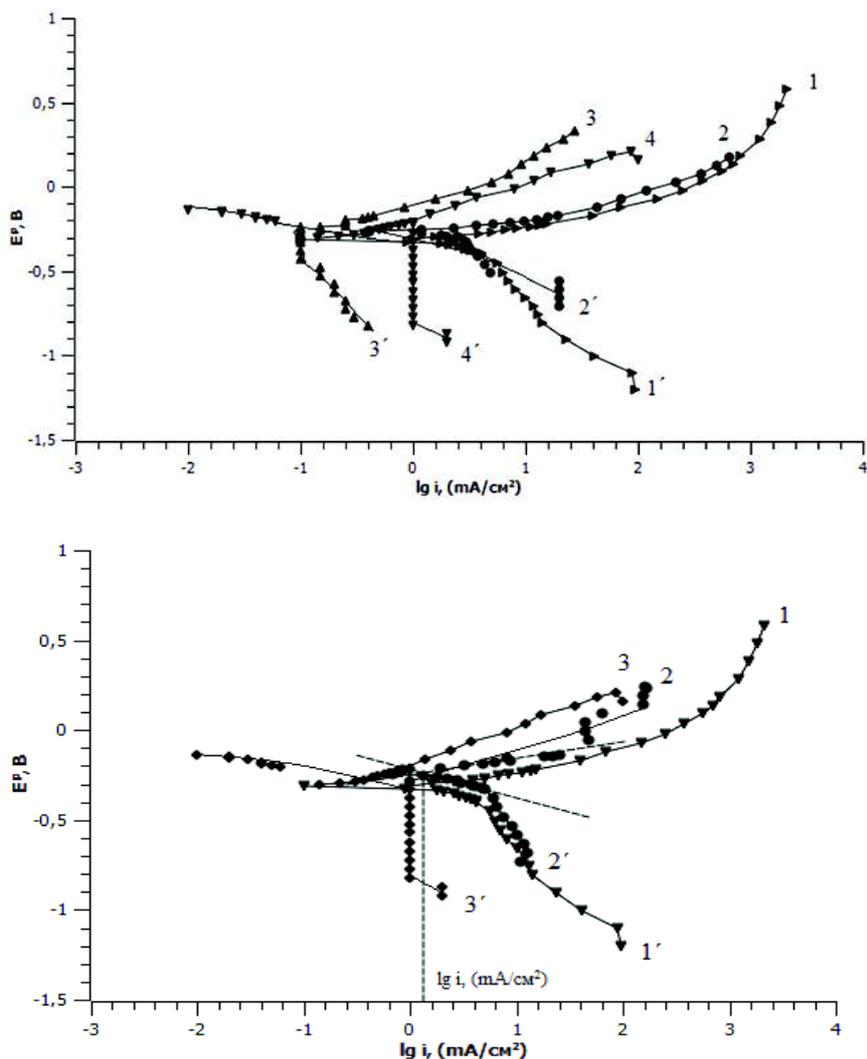


Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали 08кп при температуре 22°C :
а) в суспензии пигмента BiVO_4 при концентрации порошка
 1, 1' – 0; 2, 2' – 2; 3, 3' – 3; 4, 4' – 5 г/дм³; б) 1, 1' – в 3% растворе NaCl;
 2, 2' – в суспензии пигмента FeVO_4 и 3, 3' – в суспензии пигмента BiVO_4
 при концентрации 5 г/дм³

На рисунке 2 представлены зависимости токов коррозии углеродистой стали в суспензиях, содержащих ванадаты висмута и железа при различных концентрациях. С увеличением концентрации пигмента с 1 г/дм³ до 5 г/дм³ скорость коррозии углеродистой стали в 3% NaCl уменьшается.

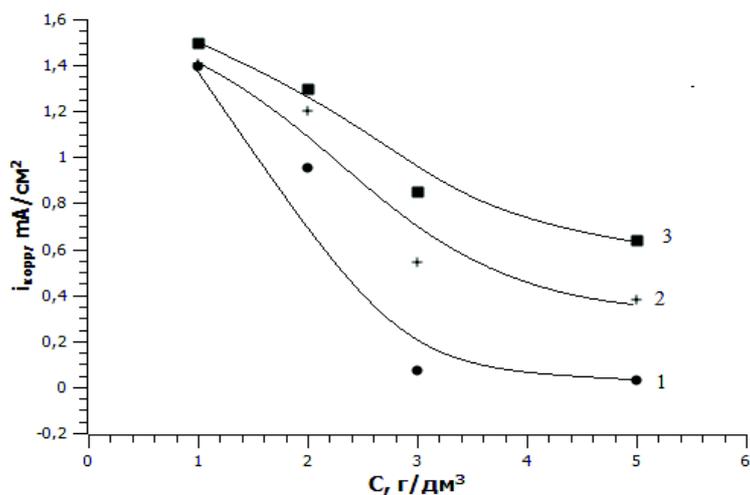


Рисунок 2 – Зависимость тока коррозии углеродистой стали в суспензии, содержащей: 1 – BiVO_4 ; 2 – $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$; 3 – FeVO_4

Наибольшие ингибирующие свойства проявляет ванадат висмута при его концентрации в 3% NaCl 3–5 г/дм³, что объясняется, его высокой дисперсностью (10–0,5 мкм⁻¹) и, по-видимому, хорошей адсорбционной способностью, приводящей к большему экранированию металлической поверхности стального электрода. Укрывистость ванадата висмута, прокаленного при 500°C, составляет 0,803 г/см³, маслоемкость первого рода – 14 г/100 г, что характерно для большинства пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности.

Таким образом, синтезированный сольвотермическим методом ванадат висмута можно рекомендовать для использования в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности ввиду его высоких антикоррозионных и физико-механических свойств, хорошей укрывистости.

ЛИТЕРАТУРА

1 Акулич, Н. Е. Исследование коррозионной стойкости системы углеродистая сталь – алкидное лакокрасочное покрытие с ванадиевыми пигментами / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило // Теория и практика современных электрохимических производств: сб. тез. докл. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2014. – С.184–185.

2 Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л.Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, К. А. Жигалова. – Москва: Химия, 1987. – 224 с.

3 Опимах, О. В. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе / О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 448–452.

4 RAL color catalog online chart // [Электронный ресурс]. 2015. Режим доступа: <http://www.ralcolor.com/>– Дата доступа: 15.01.2015.

5 Жарский, И. М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1–48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. – Минск: БГТУ, 2010. – 179 с.

УДК 667.26 + 502.174.1 + 628.54

В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук ashuiko@belstu.by,
И.Н. Кандидатова, ассист., канд. хим. наук,
Л.Н. Новикова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В настоящее время перед гальваническим производством, стоит проблема разработки методов эффективной очистки сточных вод и обезвреживания или переработки отработанных электролитов. Существующие методы обезвреживания сточных вод и отработанных электролитов, как правило, сводятся к удалению ионов тяжелых металлов из промывных вод путем перевода их в достаточно токсичные другие малорастворимые соединения, которые хранятся на полигонах и являются угрозой для безопасности окружающей среды, из-за их растворения-вымывания, то есть перехода в подземные или поверхностные воды. Поскольку в отработанных электролитах в высокой концентрации содержатся хромофорные ионы, целесообразным является исследование возможности получения из растворов электролитов окрашенных соединений, которые затем могут быть использованы при получении пигментов.

Механизм противокоррозионного действия защитных покрытий, содержащих фосфатные пигменты, основан на диссоциации фосфатов под действием воды, проникающей в лакокрасочное покрытие с образованием комплексной кислоты, которая реагирует с ионами железа на анодных участках. Фосфат цинка не только способен образовывать стабильные комплексные ингибиторы коррозии на стальной поверхности, но и обладает дополнительным электрохимическим защитным действием, что позволяет ему обеспечивать защиту металла не только за счет функции ингибитора коррозии, но и за счет барьерного механизма.

Задачи исследования – изучить состав отработанного электролита цинкования, получить из него пигментный фосфат цинка и исследовать