

УДК 667.26 + 502.174.1 + 628.54

И. Н. Кандидатова, Н. П. Иванова, Л. Н. Новикова, В. А. Ашуйко
Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

В настоящей работе электрохимическим методом были изучены защитные свойства одно- и двухслойных грунтовочных покрытий, содержащих малорастворимые соединения цинка, которые были выделены из растворов промышленных отработанных электролитов цинкования. Защитная способность лакокрасочных покрытий изучалась путем снятия временной зависимости стационарного потенциала системы сталь – покрытие, а также путем регистрации потенциостатических анодных поляризационных кривых в растворе хлорида натрия. Было установлено, что однослойные грунтовочные покрытия, содержащие выделенные из отработанных электролитов цинкования оксид цинка, смесь фосфатов цинка, характеризуются баллами стойкости 2 и 4 и относятся к весьма стойким и стойким, соответственно. Был рассчитан защитный эффект однослойных грунтовочных покрытий, содержащих полученные осадки, который для покрытия, содержащего в составе оксида цинка, составил $(96,0 \pm 0,4)\%$. В работе показано, что выделенные из отработанных растворов промышленных электролитов цинкования цинксодержащие осадки, в частности оксид цинка и смесь фосфатов цинка, обладают высокими антикоррозионными свойствами и лишь незначительно уступают производимым в настоящее время антикоррозионным пигментам, к которым относится ортофосфат цинка.

Ключевые слова: переработка, отработанные растворы цинкования, оксид цинка, фосфат цинка.

I. N. Kandidatova, N. P. Ivanova, L. N. Novikova, V. A. Ashuyko
Belorussian State Technological University

**INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE ZINC COMPOUNDS
OBTAINED FROM WASTE ZINC ELECTROLYTES**

This paper is devoted to investigation of protective properties of slightly soluble zinc compounds that were precipitated from the spent zinc electrolytes.

Protective properties of coatings containing the compounds obtained were revealed by electrochemical studies via time dependence of the stationary potential and potentiostatic polarization curves together with corrosion current in the steel – coating system. It was established that the protective coatings based on pigment compositions containing zinc oxide, zinc phosphates exhibit high resistance to corrosion. Protective coatings based on zinc oxide, zinc phosphates mixture are referred to highly resistant and resistant, respectively. Protective effect of coating based on zinc oxide was estimated to be $(96.0 \pm 0.4)\%$. It was shown that protective coatings based on zinc compounds obtained from spent zinc electrolytes exhibit high resistance to corrosion. Their corrosion resistance is comparable with that of well-known industrial pigments such as zinc orthophosphate.

Key words: recycling, spent zinc electrolytes, zinc oxide, zinc phosphate.

Введение. Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии стальных деталей. Гальванические цинковые покрытия также наносят в декоративных целях, для снижения трения, повышения износостойкости изделий, повышении коррозионной стойкости изделий в кислотах и щелочах. Защитное действие цинкового покрытия определяется его толщиной и равномерностью осаждения.

В зависимости от условий эксплуатации изделий скорость коррозии цинка (мкм/год) значительно различается и составляет: 0,5 в чистой сухой атмосфере; 1,0–1,5 – в сельской местности умеренного климата; 6–8 – в городах с ат-

мосферой, загрязненной газами (CO_2 , SO_2 , H_2S); до 20 – в городах с особо загрязненной атмосферой [1].

Разрушение цинковых покрытий обусловлено образованием сульфида ZnS при взаимодействии цинка с сероводородом H_2S и прочими сернистыми соединениями. Во влажном воздухе, а также в воде, содержащей CO_2 и O_2 , цинк покрывается пленкой, состоящей из карбоната ZnCO_3 . Образовавшаяся пленка защищает металл от дальнейшего разрушения.

Для нанесения цинковых покрытий на стальные изделия гальваническим способом наиболее широко применяются сульфатные,

фторборатные, хлораммонийные, цианидные, цинкатные и пирофосфатные электролиты [2]. Вместе с тем гальваническое производство, в котором используется электроосаждение цинка, является одним из опасных источников загрязнения окружающей среды.

Вторичная переработка отходов поможет одновременно решить несколько проблем: избежать загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, а также вернуть в производство ценные вещества и соединения, к которым относятся оксид и фосфат цинка, известные как пигменты с высокими антикоррозионными свойствами.

В настоящей работе изучались антикоррозионные свойства малорастворимых соединений цинка, выделенных из отработанных растворов промышленных электролитов цинкования.

Методика эксперимента. Соединения цинка получали методом осаждения из растворов отработанных электролитов цинкования ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения» следующего состава (г/л): $ZnCl_2$ (20–70), NH_4Cl (200–250); блескообразователи: ЛГ–50А (40–60), ЛГ–50Б (0,6–1,2), H_3BO_3 (20–30); pH = 4,5–5,5.

Состав конденсированной фазы, полученной упариванием исходных отработанных электролитов цинкования определяли методом элементного анализа с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгено-флуоресцентного анализатора марки JED 22-01 с целью определения примесей, занесенных в электролит в ходе технологических операций.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2θ 20–80° на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Для идентификации соединений использовали данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Для получения покрытий композиции грунтовок разбавляли растворителями в соответствии с экспериментом до рабочей вязкости 18–23 с по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $(20,0 \pm 0,5)^\circ C$, фильтровали через сетку № 02Н-01Н (ГОСТ 6613), наносили пневматическим распылением на подготовленные пластинки с последующей сушкой при $(20,0 \pm 0,5)^\circ C$ при относительной влажности воздуха не более $(65 \pm 5)\%$. Толщину покрытия измеряли портативным цифровым электромагнитным толщиномером Константа-К5 (АО «Константа», РФ).

Защитную способность полученных покрытий, а также токи коррозии системы сталь – пигментированное покрытие исследовали элект-

рохимическим методом. Метод заключался в определении временной зависимости стационарного потенциала и регистрации потенциостатических анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы сталь – покрытие проводили при температуре $20 \pm 2^\circ C$ в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Запись анодных поляризационных кривых в 3%-ном растворе хлорида натрия проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора ПР–8 в потенциостатическом режиме. Экстраполяция линейных участков анодных поляризационных кривых до значения измеренного стационарного потенциала позволяла определить скорость коррозии. Скорость коррозии оценивали исходя из весового K_m и глубинного P показателей [3], а также характеризовали величиной защитного эффекта Z . Объектами исследований являлись пластинки из углеродистой стали 08кп (толщина 0,8–1,0 мм размер 15×70 мм), с нанесенным с двух сторон одно- и двухслойным лакокрасочным покрытием толщиной от 18 до 24 мкм, содержащим полученные соединения. Расчет рецептур грунтовок осуществляли с учетом маслосмектоустойчивости таким образом, чтобы степень пигментирования всех лакокрасочных составов, а, следовательно, и структура покрытия, были приблизительно одинаковыми, что позволило оценить влияние природы пигмента на защитные свойства покрытия.

Основная часть. Согласно результатам элементного анализа во всех исследованных отработанных электролитах цинкования отсутствуют ионы других металлов, кроме цинка.

Из отработанных электролитов цинкования методом осаждения были получены цинксодержащие осадки [4, 5]. Фазовый состав термообработанных осадков приведен в табл. 1.

Таблица 1
Фазовый состав осадков, выделенных из отработанных электролитов цинкования

№ образца	Фазы, обнаруженные в образце	Обозначение образца в статье
1	$Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-008-0238)	Пирофосфат цинка
2	ZnO (JCPDS 00-036-1451)	Оксид цинка
3	$Zn_2(PO_3)_4$ (JCPDS 00-021-1488) $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-034-1275) $Zn_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-030-1489)	Смесь фосфатов цинка

Согласно результатам рентгенофазового анализа, прокаленные образцы осадков 1 и 2 были однофазными и представляли собой ок-

сид ZnO и пирофосфат $Zn_2P_2O_7$ цинка соответственно (JCPDS 00-036-1451). Образец осадка 3 являлся неоднородным и представлял собой смесь различных фосфатов цинка. Рентгенограмма прокаленного осадка приведена на рис. 1.

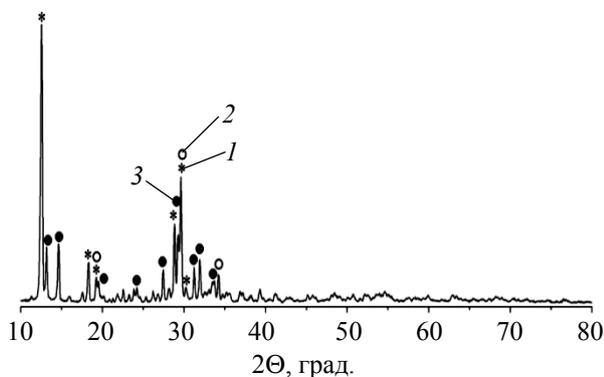
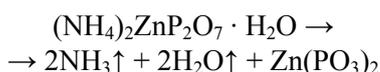
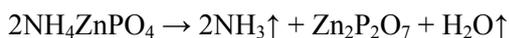
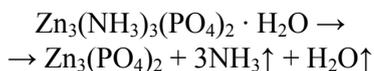


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма прокаленного образца осадка 3:
1 – фаза $Zn_2(PO_3)_4$ (JCPDS 00-021-1488);
2 – фаза $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-034-1275);
3 – фаза $Zn_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-030-1489)

Основной фазой, содержащейся в образце, являлся метафосфат цинка $Zn_2(PO_3)_4$ (JCPDS 00-021-1488). Помимо этого, образец содержал пирофосфат цинка $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-034-1275) и ортофосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-030-1489), образование которых возможно в результате протекания целого ряда реакций в зависимости от стехиометрии:



При исследовании защитных свойств покрытий данный образец осадка обозначали как смесь фосфатов цинка.

Образцы полученных осадков исследовались методом элементного анализа, результаты которого не противоречат данным рентгенофазового анализа и показывают, что в термообработанных осадках отсутствуют примеси других металлов, кроме цинка, и присутствуют только цинк, фосфор, кислород.

Исходя из проведенных ранее исследований таких технико-физических свойств, как маслоемкость, водорастворимость, pH водной вытяжки, все полученные цинксодержащие осадки могут быть использованы в качестве пигментной части лакокрасочных материалов [4, 5].

Электрохимическим методом были исследованы свойства полученных малорастворимых

соединений цинка с целью выявления возможности использования их в качестве антикоррозионных пигментов. Для сравнения также исследовались защитные свойства покрытия с пигментной частью из ортофосфата цинка х. ч., а также характеристики коррозионного процесса стали в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента.

Для одно- и двухслойных грунтовочных покрытий различной толщины, содержащих полученные малорастворимые соединения цинка, были определены токи коррозии системы сталь – покрытие, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Толщина одно- и двухслойных грунтовочных покрытий, содержащих полученные малорастворимые цинксодержащие соединения, и соответствующие токи коррозии

№	Пигмент в грунтовочном покрытии	Толщина покрытия δ , мкм	Ток коррозии i , мкА/см ²
1	Пирофосфат цинка	22–24	0,8710
		40–45	0,0467
2	Оксид цинка	20–22	0,0031
		44–48	0,0214
3	Смесь фосфатов цинка	16–18	0,0014
		36–38	0,0028

На рис. 2 показаны анодные поляризационные кривые стали с однослойным покрытием, содержащим синтезированные в настоящей работе пирофосфат цинка, оксид цинка, смесь фосфатов цинка (кривые 1, 2, 3 соответственно), а также использовавшийся для сравнения ортофосфат цинка х. ч (кривая 4).

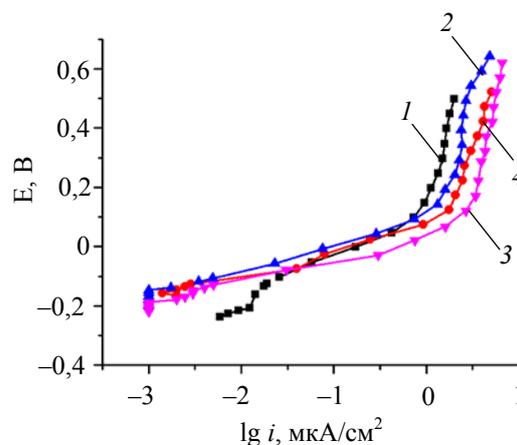


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов с однослойным грунтовочным покрытием в 3%-ном растворе NaCl:
1 – пирофосфат цинка; 2 – оксид цинка;
3 – смесь фосфатов цинка;
4 – ортофосфат цинка х. ч

Таблица 3

Коррозионные показатели стали с однослойными грунтовочными покрытиями, содержащими полученные малорастворимые цинксодержащие соединения

№	Пигмент в грунтовочном покрытии	Толщина покрытия δ , мкм	Ток коррозии i , мкА/см ²	Скорость коррозии		Защитный эффект Z , %	Балл стойкости покрытия
				весовой показатель K_m , мг/м ² ·ч	глубинный показатель Π , мкм/год		
1	Пирофосфат цинка	22–24	0,8710	0,909	1,01	85,2 ± 0,2	7
2	Оксид цинка	20–22	0,0031	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	96,0 ± 0,4	2
3	Смесь фосфатов цинка	16–18	0,0304	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	86,2 ± 0,4	4
4	Ортофосфат цинка х. ч	18–22	0,0014	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	97,6 ± 0,2	2
5	Сталь	–	5,6230	59,00	65,00	–	–

Количественные характеристики коррозионного процесса, протекающего в системе сталь – однослойное покрытие с различными пигментами толщиной 16 ± 8 мкм, представлены в табл. 3.

Минимальный ток коррозии стальных образцов с однослойным покрытием, а, следовательно, наилучшая защитная способность наблюдается для покрытия, содержащего ортофосфат цинка х. ч. Тем не менее защитная способность полученных из отработанных электролитов оксида цинка и смеси фосфатов цинка лишь незначительно ниже и тоже может быть охарактеризована как высокая. Анодные поляризационные кривые стальных образцов с грунтовочными покрытиями, содержащими перечисленные пигменты, в большей степени сдвинуты в область меньших токов по сравнению с аналогичной кривой для стального образца с грунтовочным покрытием, содержащим пирофосфат цинка (кривая 1).

Согласно представленной классификации [3], покрытия, содержащие полученные из отрабо-

танных электролитов цинкования оксид цинка и смесь фосфатов цинка, характеризуются баллами стойкости 2 и 4 и относятся к весьма стойким и стойким, соответственно.

Заключение. Из отработанных растворов электролитов цинкования получены цинксодержащие осадки. Изучены физико-химические, технико-физические и антикоррозионные свойства полученных образцов. Определены токи коррозии стальных образцов, покрытых одно- и двухслойным грунтовочным лакокрасочным материалом, содержащим в качестве пигментов полученные в настоящей работе соединения цинка. Рассчитаны весовой и глубинный показатели коррозии. Проведенные исследования показали возможность использования отработанных электролитов гальванических производств Республики Беларусь для получения малорастворимых соединений цинка, которые проявляют высокие антикоррозионные свойства в составе лакокрасочных покрытий.

Литература

1. Шлугер М. А. Гальванические покрытия в машиностроении: в 2 т. Т. 1. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
2. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Иванова Н. П., Жарский И. М. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум. Минск: БГТУ, 2007. 94 с.
4. Ашуйко В. А., Кандидатова И. Н., Новикова Л. Н. Ресурсосберегающий способ получения антикоррозионных пигментов из отработанных электролитов цинкования: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов». Минск, 2015. С. 214–216.
5. Кандидатова И. Н. Получение антикоррозионных пигментов переработкой отработанных электролитов цинкования: тезисы докладов XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Технология – 2015». Северодонецк, 2015. С. 169–171.

References

1. Shluger M. A. *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii: v 2 t. T. 1.* [Galvanic coatings in machine building. Vol. 1]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 240 p.
2. Kudryavtsev N. T. *Electroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic coating of metals]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 352 p.
3. Ivanova N. P., Zharskiy I. M. *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and metal protection]. Minsk, BGTU Publ., 2007. 94 p.

4. Ashuyko V. A., Kandidatova I. N., Novikova L. N. A resource saving way of protective pigments obtaining from spent zinc electrolytes. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Noveyshie dostizheniya v oblasti innovatsionnogo razvitiya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov»)* [Materials of International Conference (“Innovations in chemical industry and building materials production”)]. Minsk, 2015, pp. 214–216 (In Russian).

5. Kandidatova I. N. Protective pigments obtaining by spent zinc electrolytes recycling. *Tezisy dokladov XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Tekhnologiya – 2015»)* [Materials of XVIII International Conference (“Technology – 2015”)]. Severodonetsk, 2015, pp. 169–171 (In Russian).

Информация об авторах

Кандидатова Ирина Николаевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru

Иванова Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ivanova@belstu.by

Новикова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiiko@belstu.by

Information about the authors

Kandidatova Irina Nikolaevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru

Ivanova Natal'ya Petrovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivanova@belstu.by

Novikova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Ashuyko Valeriy Arkad'yevich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiiko@belstu.by

Поступила 29.02.2016