

УДК 667.26+502.174.1+628.54

*И. Н. КАНДИДАТОВА, А. В. СТЕПАНЦЕВИЧ, Т. А. АЛЕКСЕЕВА*

## **СИНТЕЗ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: kin1988@mail.ru*

Изучены составы отработанных промышленных электролитов цинкования и проведено определение содержания в них ионов цинка. Разработаны лабораторные способы получения из отработанных растворов электролитов фосфатов цинка для дальнейшего использования в пигментных композициях, обладающих антикоррозионными свойствами.

*Ключевые слова:* отработанные электролиты цинкования, пигмент, фосфат цинка, коррозионная стойкость.

*I. N. KANDIDATOVA, A. V. STEPANTSEVICH, T. A. ALEKSEEVA*

## **ZINC PIGMENTS SYNTHESIS USING SPENT ZINC-PLATING ELECTROLYTES**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: kin1988@mail.ru*

In this paper the composition of industrial spent zinc-plating electrolytes was investigated and its zinc ions concentration was found. A way to obtain zinc phosphates that could be further used in pigment compositions from spent zinc-plating electrolytes was offered.

*Keywords:* spent zinc electrolytes, pigment, zinc phosphate, resistance to corrosion.

**Введение.** В настоящее время актуальной является проблема разработки методов обезвреживания или переработки отработанных электролитов гальванического производства, которые представляют собой угрозу для безопасности окружающей среды [1]. 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. В частности, из отработанных растворов цинкования возможно выделить оксид цинка и фосфат цинка, которые затем можно применять в качестве антикоррозионных 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 в отличие от большинства антикоррозионных фосфатных пигментов не только способен образовывать стабильные комплексные ингибиторы коррозии на стальной поверхности, но и дополнительно обладает электрохимическим защитным действием, что позволяет ему обеспечивать защиту металла не только за счет функций ингибитора коррозии, но и за счет барьерного механизма [2].

Задачи исследования – изучить состав отработанного электролита цинкования, получить из него пигментный фосфат цинка, а затем исследовать физико-химические и физико-технические свойства полученного продукта.

Предварительно в изучаемых растворах определяли содержание ионов цинка методом химического анализа и состав конденсированной фазы методом элементного анализа. Исследование однородности образцов и поэлементного распределения в них отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгенофлуоресцентного анализатора марки JED 22-01. Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для изучения фазового состава полученных образцов и проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Для идентификации соединений были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Инфракрасные спектры поглощения образцов, использовавшиеся для идентификации соединений, а также качественной оценки содержания свободной и связанной воды в образцах, в интервале волновых чисел 350–4000  $\text{см}^{-1}$  записывали в таблетированных с KBr («х. ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески составляла  $\approx 1$  мг. Погрешность определения частот колебаний не превышала  $\pm 2$   $\text{см}^{-1}$ . Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов снимали на дериватографе TGA / DSC1/1600 фирмы METTLER TOLEDO Instruments до максимальной температуры 1273 К с использованием в качестве эталона  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (использовали платиновые тигли; скорость нагревания – 10 К/мин; атмосфера – статическая; навеска образца 100 мкг).

**Результаты и их обсуждение.** В качестве объектов изучения взяты отработанные электролиты цинкования (г. Сморгонь, Беларусь). Исходную и остаточную концентрацию ионов цинка в отработанных растворах и в растворах после извлечения соединений цинка проводили методом титрования в присутствии индикатора эриохрома черного Т. Анализируемые растворы титровали 0,01 М раствором ЭДТА в аммиачном буферном растворе ( $\text{pH} \approx 10$ ), роль которого заключается в предотвращении выпадения осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и в создании требуемого  $\text{pH}$ . В точке эквивалентности происходило резкое изменение фиолетовой окраски в сине-голубую. Исходная концентрация ионов цинка для различных электролитов варьировалась в пределах 20,0–48,4 г/л, при этом степень извлечения составляла 91,45–99,98%. Конденсированную фазу, полученную упариванием отработанного электролита цинкования, подвергали элементному анализу, согласно результатам которого в электролите отсутствуют соединения других металлов помимо цинка.

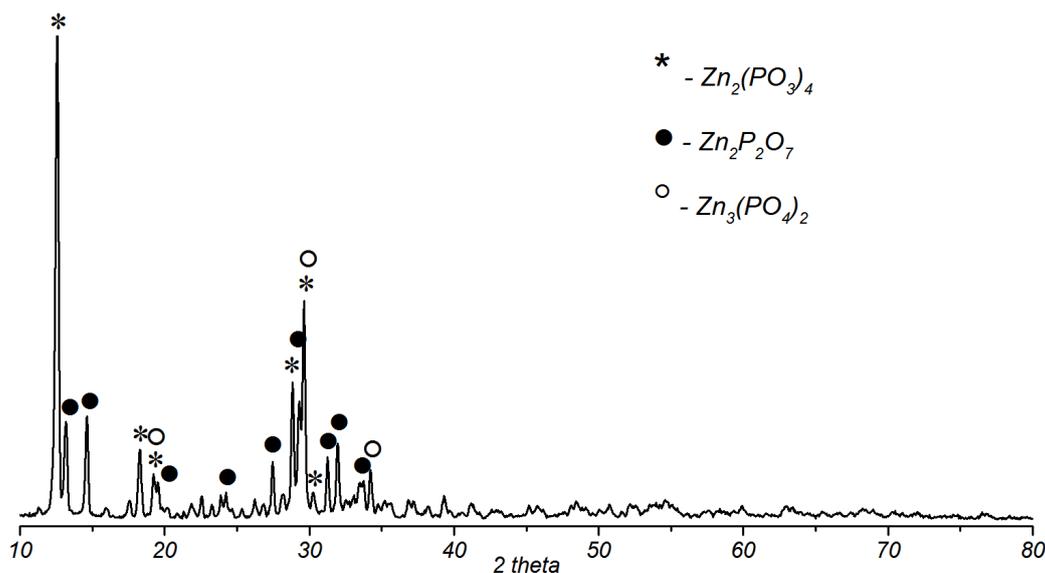


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма полученного образца

Выделение цинка из обработанных электролитов цинкования проводилось в виде малорастворимых комплексных соединений при добавлении к раствору электролита хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В качестве осаждающих растворов были опробованы растворы фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , а также раствор обезжиривания. Полученный осадок промывали несколько раз декантацией, а затем на фильтре при отделении. После обработки изучаемого раствора 1 осаждающим раствором  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и отделения фильтрата конденсированная фаза высушивалась и нагревалась до  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . После прокаливания в течение часа образец подвергли рентгенофазовому анализу. Рентгеновская дифрактограмма образца приведена на рис. 1. Основной фазой, содержащейся в образце, является метафосфат цинка  $\text{Zn}_2(\text{PO}_3)_4$  (JCPDS 00-021-1488), также образец содержит фазы  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (JCPDS 00-034-1275) и  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (JCPDS 00-030-1489). Образование этих соединений возможно в результате протекания целого ряда реакций.

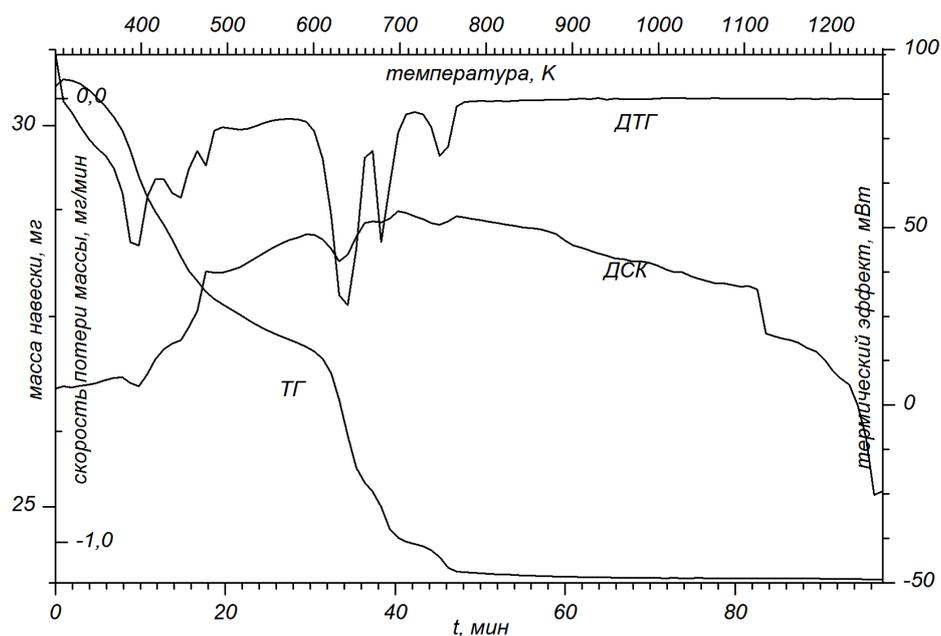


Рис. 2. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК образца

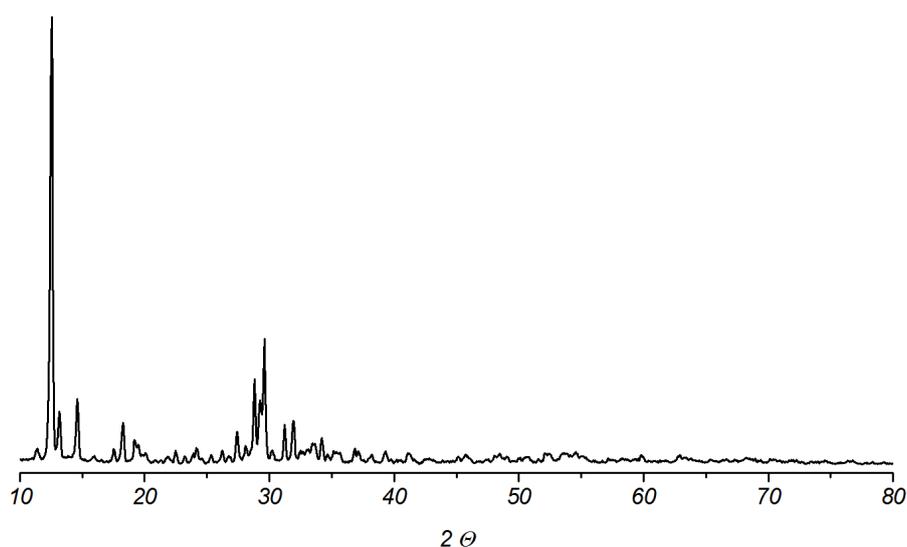


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма непрокаленного образца осадка

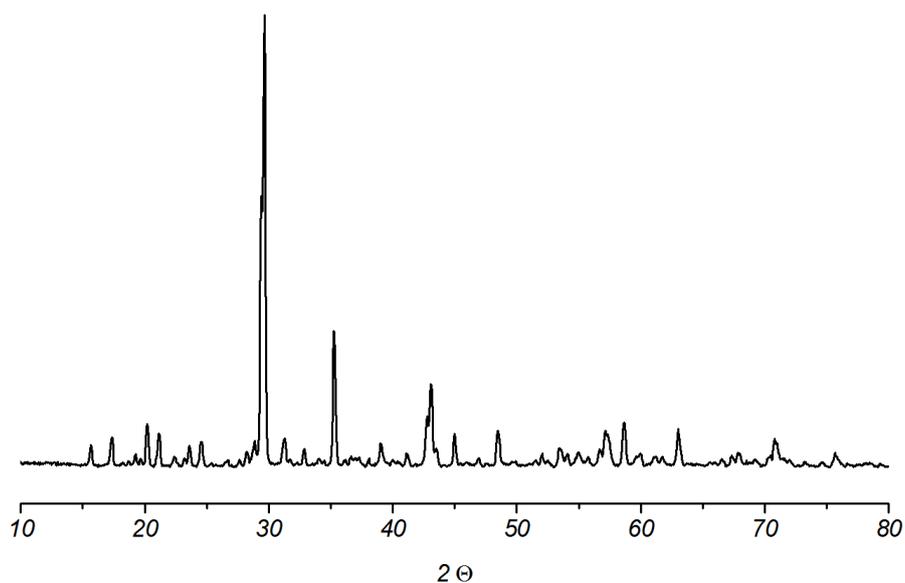
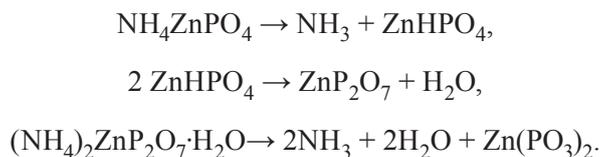


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма прокаленного образца осадка

Для данного непрокаленного образца был проведен комплексный термический анализ (рис. 2). Согласно термогравиметрической кривой, полученной для непрокаленного образца осадка, при нагревании навески образца от 27 до 992 °С потеря массы составляет 21,23%, причем 20,91% массы теряется при температуре до 509 °С, т.е. при выбранной температуре прокаливания происходит практически полное удаление воды из образца, следовательно, при получении фосфатов прокаливание образцов выше 500 °С является нецелесообразным.

Использование раствора обезжиривания с целью осаждения фосфатов цинка привело к получению конденсированной фазы, содержащей еще более широкий спектр соединений, что ограничивает возможность его применения.

Действием на отработанный раствор цинкования 4 осаждающим раствором  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  был получен осадок, который, согласно рентгенограмме (рис. 3), содержал только два соединения:  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 00-020-1429) – основная фаза и  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 00-020-1424). Измельченный осадок прокаливали при температуре 750°С для удаления аммиака, а также свободной и связанной воды, затем подвергали помолу и проводили отсев до остатка на сите с размером отверстий 0,2 мм 1–2%. Прокаленный осадок был белого цвета. При нагревании образца до температуры >500°С возможно протекание реакций:



Согласно результатам элементного анализа, в готовом прокаленном образце содержались следующие химические элементы: цинк, фосфор, кислород, что свидетельствует о том, что при выбранной температуре происходит полное удаление аммиака. Рентгенофазовый анализ показал (рис. 4), что прокаленный образец являлся однофазным и представлял собой дифосфат цинка  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (JCPDS 00-008-0238). Для полученного пигментного фосфата определялись физико-технические свойства (маслоемкость первого и второго рода, pH водных вытяжек, водорастворимость, коррозионная стойкость), по которым полученный образец отвечает предъявляемым к пигментам требованиям. Установлено, что полученные пигменты могут быть использованы в грунтовках и в грунтэмалях, поскольку обладают высокими хромофорными и коррозионными свойствами.

**Выводы.** Изучены составы исходных и отработанных промышленных электролитов цинкования. Проведено определение содержания ионов цинка в отработанных растворах цинкования. Разработаны лабораторные способы получения из отработанных растворов электролитов фосфатов цинка для дальнейшего использования в пигментных композициях, обладающих антикоррозионными свойствами. Полученные пигменты обладают высокими хромофорными и коррозионными свойствами.

#### **Список использованной литературы**

1. *Марцунь, В. Н.* Экологические вопросы организации гальванического производства / В. Н. Марцунь, О. С. Залыгина // *Экология на предприятии*. – 2014. – № 8. – С. 34–49.
2. *Ашуйко, В. А.* Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами / В. А. Ашуйко // *Материалы белорусско-германского семинара «Энергоэффективность и ресурсосбережение»*. – Минск: БНТУ, 2013. – С. 55–58.

*Поступила в редакцию 17.11.2015*