

УДК 621.357(047.31)

**Л. Н. НОВИКОВА, В. Г. МАТЫС, Н. А. ГВОЗДЕВА,
В. А. АШУЙКО**

Беларусь, Минск, БГТУ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СОЗДАНИИ КРАСОК С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

При эксплуатации различных сооружений, техники, изделий из металлов остро встает проблема их защиты от коррозии. Технический прогресс неразрывно связан с возрастающим воздействием техногенных веществ на окружающую среду, следствием чего является усиление коррозионной активности атмосферы, водной среды и почвы. Это вызывает необходимость совершенствования мер, направленных на защиту металлов от коррозии. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых методов антикоррозионной защиты является нанесение лакокрасочных покрытий.

При получении лакокрасочных материалов широко используются неорганические пигменты и наполнители. Одним из путей получения более дешевой лакокрасочной продукции является получение пигментов из отработанных растворов гальванических производств, в частности из растворов никелирования, хромирования. В качестве пигментов, обладающих антикоррозионными свойствами, широко применяют фосфаты переходных металлов [1; 2].

Для получения пигмента фосфата никеля (II) использовали отработанный серноокислотный электролит. Электролит отфильтровывали от взвешенных частиц и подвергали анализу. Осаждение фосфата никеля из отработанного травильного раствора велось при кипячении с насыщенным раствором Na_3PO_4 . После охлаждения из раствора выпадает осадок кристаллогидрата $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Осадок фосфата несколько раз промывали, отфильтровывали и сушили до твердого состояния, после чего измельчали и прокаливали в муфельной печи при 960°C . Полученный образец измельчали и просеивали. На ИК-спектрах образца кристаллогидрата фосфата никеля (II), прокаленного при разных температурах, наблюдали постепенное уменьшение содержания воды. В зависимости от температуры прокаливания получены образцы кристаллогидратов фосфата никеля, различающиеся по цвету. Никельсодержащие пигменты, полученные в результате исследования, обладают окраской различных оттенков.

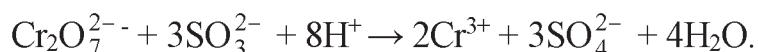
Хромсодержащими пигментами, обладающими антикоррозионными свойствами, являются оксид хрома (III) и фосфат хрома (III).

Для получения пигментов использовали отработанные сульфатные электролиты, которые наиболее часто применяются при хромировании. Эти растворы содержат два основных компонента: хромовый ангидрид CrO_3 и серную кислоту H_2SO_4 . Поэтому отработанные растворы хромирования содержат как соединения хрома Cr (III), так и хрома Cr (VI).

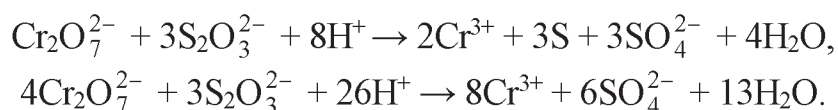
Для получения хромсодержащих пигментов, обладающих антикоррозионными свойствами, использовались следующие способы.

В отработанных растворах определялось общее содержание хрома гравиметрическим методом. Для этого действием восстановителя переводили хром в трехвалентное состояние, затем получали гидроксид, который прокаливали при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Используемое нами фотоколориметрическое определение содержания хрома в отработанных растворах дает значительную погрешность, что объясняется наличием неопределяемых примесей.

Отработанный электролит хромирования имел низкое значение pH, которое повышалось до значений 4–5 нейтрализацией раствором соды. Далее в раствор вводили восстановитель. Для восстановления дихромат-ионов нами использовались взятые с избытком как тиосульфат натрия, так и сульфит натрия. При использовании сульфита натрия восстановление протекало по уравнению



Восстановление тиосульфат-ионов может протекать по следующим схемам:



Осадок, содержащий примеси и, возможно, серу, отфильтровывали.

После обработки раствора сульфата хрома (III) концентрированным раствором аммиака в осадок выпадал гидроксид. Его отфильтровывали. Оксид хрома (III) получали прокаливанием гидроксида.

Из растворов сульфата, полученных переработкой отработанных растворов хромирования, методом осаждения был выделен кристаллогидрат фосфата хрома (III).

Из водных растворов фосфат хрома (III) кристаллизуется в виде кристаллогидрата $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок промывали несколько раз декантацией, а затем на фильтре при отделении. Продукт высушивали, измельчали, прокаливали при температуре $860\text{ }^\circ\text{C}$, подвергали помолу и проводили отсев до остатка на сите 1–2 %.

Пигменты, содержащие фосфаты никеля (II), хрома (III), обладающие антикоррозионными свойствами, должны отвечать определенным требованиям, в частности, массовая доля воды в них должна быть минимальной [5]. С этой целью прокаливание получаемых пигментов фосфатов никеля (II) и хрома (III) проводилось при высоких температурах (900–960 °С).

Коррозионную стойкость лакокрасочных покрытий, содержащих полученные пигменты, определяли в статических условиях. Проведенные исследования показали возможность использования отработанных электролитов гальванических производств Республики Беларусь для получения веществ, применяемых в качестве пигментов: ортофосфата никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, ортофосфата хрома (III) CrPO_4 , оксида хрома (III) Cr_2O_3 . Все полученные соединения в составе лакокрасочных покрытий обладают высокими антикоррозионными свойствами. Коррозионные свойства красок изучали электрохимическими методами. Плотности токов коррозии углеродистой стали с однослойным грунтовочным покрытием, содержащие пигменты ортофосфат никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ и ортофосфат хрома CrPO_4 , равны соответственно 0,0447 мкА/см² и 0,0955 мкА/см².

В настоящее время среди способов защиты металлов от коррозии часто используют нанесение на защищаемую поверхность цинкнаполненных красок [3; 4]. Цинкнаполненные составы отличаются высоким содержанием цинка (до 96 %), чистотой 98–99,99 %. Такие антикоррозионные краски могут защищать сталь от коррозии так же надежно, как при «горячем» способе цинкования. Поэтому способ часто называют холодным цинкованием.

Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

В работе рассмотрена возможность получения цинксодержащих красок из отходов производства горячего цинкования стали. В Республике Беларусь существует производство горячего цинкования, в частности ОАО «Речицкий метизный завод». В процессе горячего цинкования образуется около 100 т в год цинковой пыли. Часть этих отходов может быть использована для получения цинксодержащих красок и других целей.

Коррозионные свойства цинксодержащих красок изучали электрохимическими методами. Для оценки коррозионной стойкости покрытий использовался метод снятия катодных, анодных поляризационных кривых и метод электронной импедансной спектроскопии (ЭИС). С целью проведения данных испытаний были получены электроды (20 × 20 мм), которые вы-

резались из стального листа, толщиной 1,5 мм марки Ст 3. Поверхность образцов перед нанесением цинксодержащих красок предварительно обрабатывалась в пескоструйном аппарате. Затем образцы обезжиривались в ацетоне, промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе.

Коррозионные свойства образцов определялись в 3 %-м растворе NaCl.

Анализ фракционного состава цинковой пыли позволил установить, что размер фракции, представляющий интерес для использования в цинкнаполненных красках составляет 27 % общей массы отхода. В заключение следует отметить, что отход горячего цинкования – цинковая пыль – является перспективным материалом для изготовления цинксодержащих лакокрасочных покрытий. На основании проведенных определений лучшие антикоррозионные защитные свойства проявили составы на основе акрилового связующего. Плотность токов коррозии образцов углеродистой стали с однослойным цинксодержащим покрытием на основе акрилового связующего с равна соответственно 0,0615 мкА/см² и 0,06863 мкА/см².

Для образцов, покрытых цинксодержащим составом на основе акрилового связующего, рассчитаны весовой и глубинный показатели коррозии, которые превосходят эти же показатели чистого цинка.

Список использованной литературы

1. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.
2. Защита металлов от коррозии лакокрасочными материалами / И. Л. Розенфельд [и др.]. – М. : Химия, 1987. – 224 с.
3. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки / А. В. Павлович, В. В. Владенков, В. Н. Изюмский // Лакокрасоч. пром-сть. – 2010. – № 3. – С. 38–46.
4. Flitt H. J. Synthesis, Matching and Deconstruction of Polarization Curves for the active corrosion of zinc in Aerated near-neutral NaCl solutions / H. J. Flitt, D. P. Schweinsberg // Corrosion Science. Elsevier Ltd. – 2010. Т. 52, № 6. – С. 1905–1914.
5. Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами / В. А. Ашуйко [и др.] // Energy efficiency and resource saving, Materials Belarusian-German Seminar : 3–5 June 2013 / Belarusian National Technical University. – Minsk, 2013.