

Новикова Л.Н. доц., канд. хим. наук;
Ашуйко В.А. доц., канд. хим. наук;
Мартинкевич А.А. доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск);
Урбанович Н.И., доц., канд. техн. наук;
Барановский К.Э. доц., канд. техн. наук (БНТУ, г. Минск)

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КРАСОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИНКОВОЙ ПЫЛИ ОТХОДА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Работа является результатом выполнения темы 4. 1. 26 «Исследование и разработка состава цинксодержащей краски для защитных покрытий напользование отходов горячего цинкования для получения х коррозионностойких красок»

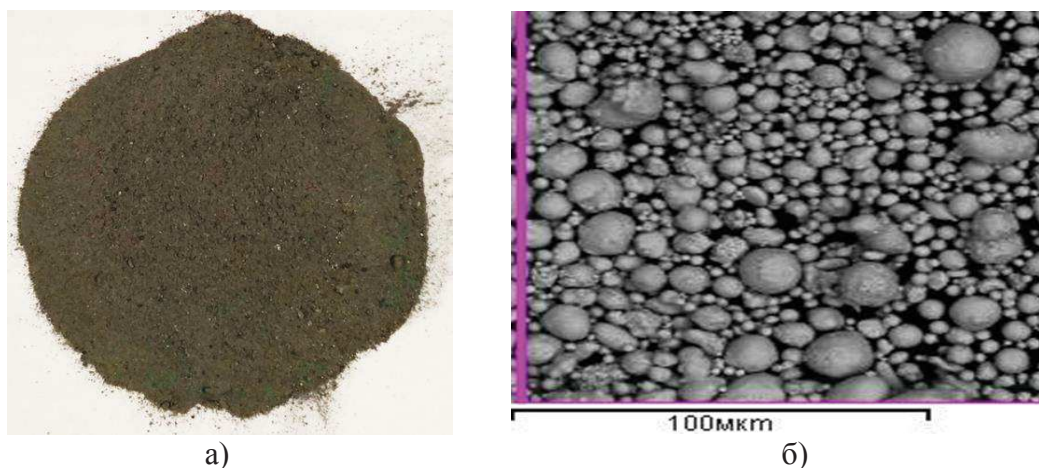
Среди способов защиты металлов от коррозии часто используют нанесение на защищаемую поверхность цинкнаполненных красок. Цинконаполненные краски отличаются высоким содержанием цинка в составе до 96%, чистотой 98–99,99%. Такие антикоррозионные краски могут защищать сталь от коррозии так же надежно, как при «горячем» способе цинкования. Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных конструкций, 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.

При химическом цинковании некоторые участки сложных стальных деталей остаются без цинкового покрытия. Для достижения требуемого защитного эффекта такие участки деталей удобнее обрабатывать цинксодержащими красками методом гидравлического распыления.

Для проведения испытаний были получены электроды (20x20 мм), которые вырезались из стальной пластины (Ст3) толщиной 1,5 мм, предварительно обработанной пескоструйным аппаратом. Перед нанесением цинкнаполненной краски металлическую поверхность электрода тщательно очищали, обезжиривали, промывали и сушили на воздухе. Далее на стальные электроды (образцы) наносили цинксодержащие краски. Составы цинкнаполненных композиций, которые наносились на образцы для коррозионных испытаний приведены в таблице 1.

Качество покрытия во многом зависит от основного компонента краски – мелкодисперсных частиц цинка. Параметры частиц и количе-

ственное содержание цинка играют основную роль в качестве покрытия [1-3]. Оптимальный размер частиц цинковой пыли, обеспечивающий достижение эффективной электрохимической защиты металла в цинксодержащем покрытии и требуемых технологических свойств, составляет 3–15 мкм. ЛКП должны содержать цинк сферической и пластинчатой формы, благодаря этому в покрытии формируется дополнительная барьерная защита. Общий вид цинковой пыли отход горячего цинкования приведен на рисунок 1. Фракционный состав цинковой пыли представлен на рисунок 2.



а – внешний вид цинковой пыли; б – морфология и размер частиц отхода
Рисунок 1 – Отход горячего цинкования – цинковая пыль

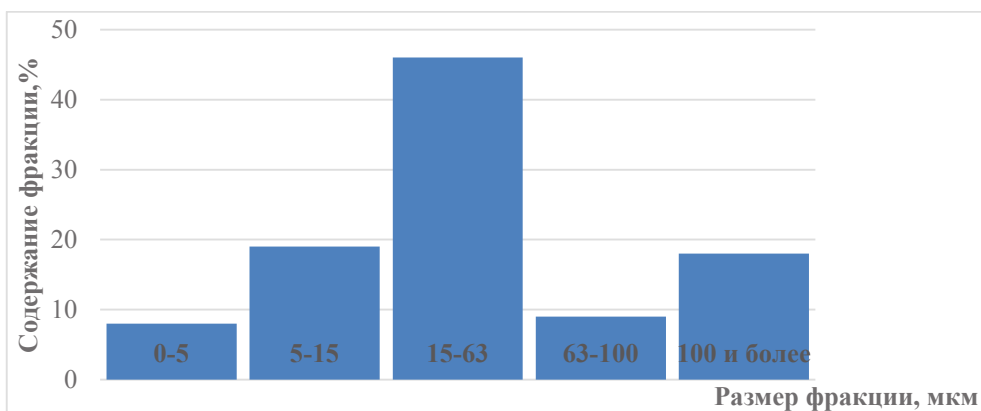


Рисунок 2 – Фракционный состав отхода горячего цинкования – цинковой пыли

Для приготовления красок могут быть использованы частицы цинковой пыли 0–15 мкм. При использовании в красках более крупных частиц пыли защитные свойства красок ухудшаются.

В таблице 1 приведены составы цинкнаполненных красок и толщина покрытия. Образцы покрытий цинксодержащими красками на основе разных связующих (калиевое жидкое стекло (01), этилсиликат (02), полиакрилат (03)) и цинковой пыли (размер частиц 3 – 15 мкм)

Таблица 1 – Составы цинкнаполненных красок и толщина покрытия

№ композиций (образца)	Пигмент, форма и размер фракции, мкм	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мкм
01	Цинковая пыль марки Inst 800, круглая, 3–5,15	Жидкое стекло (концентрированный раствор силиката калия)	120–170
02	Цинковая пыль марки Inst 800, круглая, 3–5,15	Этилсиликатный полимер	120–170
03	Цинковая пыль марки Inst 800, круглая, 3–5,15	Полиакрилат	90–170

Фотографии образцов, подвергнутых коррозионным испытаниям в статических условиях, представлены на рисунке 3. Стальные образцы, покрытые цинксодержащими красками, помещались в емкость, заполненную 3% раствором хлорида натрия, где выдерживались несколько суток. Изменения на поверхности образцов контролировались визуально каждые сутки. После 6 суток образцы были извлечены из раствора, промыты и высушены.



Фотографии образцов до проведения испытаний (верхний ряд). Фотографии образцов после выдержки в 3% растворе раствора 6 суток

Рисунок 3 – Фотографии образцов, подвергнутых коррозионным испытаниям в статических условиях

На фотографии видны продукты коррозии. Наибольшую устойчивость к коррозии показал образец на полиакриловом связующем.

Поэтому для этих образцов проведены электрохимические коррозионные испытания с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N в стандартной трехэлектродной ячейке

с боковым креплением рабочего электрода (изучаемый образец), насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения (нхсэ). и вспомогательным платиновым электродом. Для расчетов использовалось программное обеспечение «IPC2000». Все потенциалы в пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

При электрохимических исследованиях снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см^2 в растворе 3% NaCl. Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». В трехэлектродной ячейке, изучаемые образцы служили рабочими электродами, вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~25 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала $\sim -1,3 \text{ В}$ (нхсэ). Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область. На рисунке 4 приведены катодные и анодные поляризационные кривые нескольких изучаемых образцов.

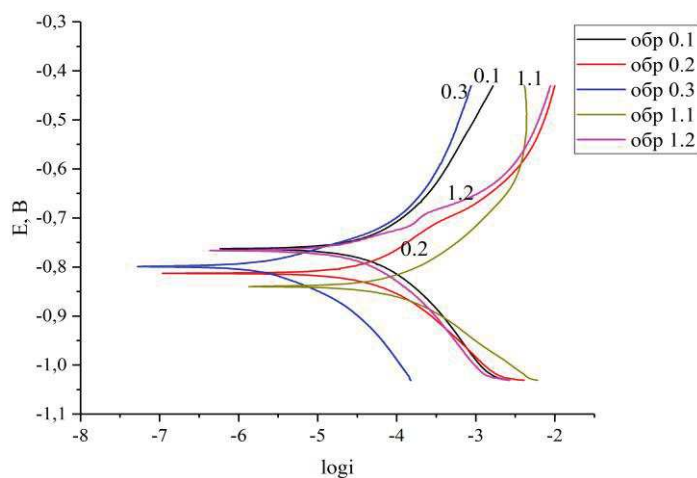


Рисунок 4 – Катодные и анодные поляризационные кривые нескольких образцов

По поляризационным кривым определялись потенциалы и токи коррозии образцов в растворе 3% NaCl. Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~ 25 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала $\sim -1,3 \text{ В}$ (нхсэ). Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока $\sim 0,1 \text{ mA/cm}^2$, после чего направление развертки

потенциала изменялось. Таким образом регистрировалось 2 цикла поляризационных кривых в диапазоне потенциалов от $\sim -1,3$ до $\sim -0,9$ В (нхсэ).

Плотность тока коррозии и потенциал коррозии определяли методом экстраполяции, по пересечению экстраполированных прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых. Средние значения потенциалов и плотности тока коррозии определяли по 2 параллельным опытам.

Ниже в таблице 2 приведены составы образцов новой партии и определенные для них плотности токов коррозии.

Таблица 2– Составы цинксодержащих покрытий и рассчитанные значения плотностей токов коррозии образцов

Номер образца	Состав покрытия	Плотность тока коррозии (i , А/см ²)
1	Zn _{от} (фракц.4-6 мкм, круг.), акрил	1,92E-05
1.1	Zn _{от} (фракц.4-6 мкм, круг.), акрил	1,89E-05
2	Zn _{от} (фракц.0-15 мкм, круг.), акрил	5,24E-06
3	Zn _{от} (фракц.0-15 мкм, круг.), акрил	4,85E-05
4	Zn _{от} (фракц.5-15 мкм, круг.), акрил	4,08E-06
5	Zn _{от} (фракц.0-15 мкм, круг.и 5% чеш.),акрил	4,44E-06
7	Zn _{от} (фракц.0-15 мкм, круг.)и 3% Al.,акрил	1,3236 E-05
8	Zn _{от} (фракц.0–15 мкм, круг.), жидк. ст. (литиевое)	5,5694 E-05
9	Zn _{от} (фракц.0–15 мкм, и 5% чеш), жидк. ст. (литиевое)	1,9058 E-05
10	Zn _{от} (фракц.0–15 мкм) и 3% графита, акрил	3,5060 E-06

Из приведенных данных плотности тока коррозии для образцов № 1–10 видно, что образец № 5 имеет самую малую плотность тока. По этому показателю образцы № 1–6 значительно отличаются от образцов №8–10.

Для образцов рассчитаны величины глубинного показателя коррозии, отражающих скорость их коррозии, которые представлены на рисунке 5. Гистограмма отражает изменения глубинного показателей коррозии образцов видно, что образец №5(·) (Zn_{от}(фракц.0-15+5% чеш. + Акрил), имеет меньшее значение этого показателя.

На основании проведенных определений сделаны выводы:

1. Разработаны составы цинксодержащих красок для защитных покрытий стали на основе цинковой пыли – отхода горячего цинкования. Получены цинксодержащие краски с использованием фракции цинковой пыли (3–15 мкм) и пленкообразователей (жидкое стекло, этилсиликатный и акриловый полимер) и изучены их защитные коррозионные свойства. Определена цинксодержащая краска с лучшими антикоррозионными свойствами.

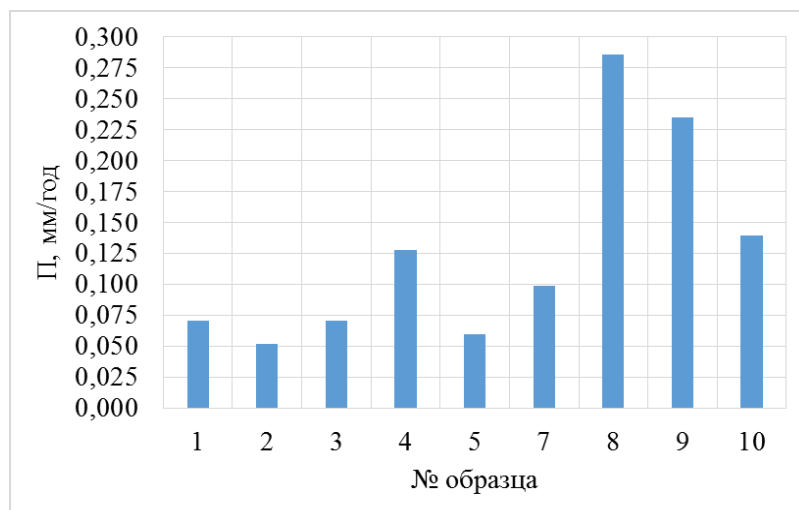


Рисунок 5 – Величины глубинного показателя коррозии образцов

2. Установлена зависимость защитных свойств цинксодержащих покрытий от размера частиц цинковой пыли (отход горячего цинкования) и адгезии краски к поверхности стали. Показано что при превышении размера частиц пыли 15 мкм антикоррозионные свойства покрытий заметно ухудшаются. Изучены антикоррозионные свойства составов цинксодержащих красок на основе акрилового связующего, содержащие разные фракции цинковой пыли (4–6 мкм, 0–15 мкм, 5-15 мкм, Inst 800 3-5,15 мкм) и влияние модифицирующих добавок алюминиевой пудры и графита.

3. Установлен механизм антикоррозионной защиты стали методом электронной импеданс спектроскопии разных цинксодержащих красок. Механизм защиты цинксодержащих покрытий стали на первом этапе связан с проявлением катодной защиты, на втором этапе образование продуктов коррозии цинка приводит к уплотнению покрытия, затягиванию трещин, раковин и появлению дополнительного барьерного эффекта. В случае глубоких повреждений поверхности осуществляется катодная защита стали от коррозии.

4. Электрохимические исследования методом снятия поляризационных катодных и анодных кривых позволили определить токи коррозии и рассчитать весовой и глубинный показатели коррозии в 3% растворе хлорида натрия.

5. Изучены антикоррозионные свойства цинксодержащих красок (отход горячего цинкования фракция 0-15 мкм) на основе эпоксидного и пентафталевого связующего, которые по защитным свойствам превосходят защитные свойства красок на акриловом связующем. Такие составы могут быть рекомендованы производителям грунтовок, красок.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schaefer, A Miszczyk. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc // Corrosion Science. 66 (2013) 380 – 391.
2. G. Bierwagen, L. Hea, D. Tallman, Time-temperature effects in polymer coatings for corrosion protection as analyzed by EIS, Macromolecular Symposia, Special Issue: Quo Vadis – Coatings?, Prog.
3. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки / А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский // ЛакоКрасочная промышленность. – 2010. – №3. – С. 38-46.

УДК 666.3:631.811

О. С. Залыгина, доц., канд. техн. наук; Е. С. Латош, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКОПА В КАЧЕСТВЕ ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Целлюлозно-бумажная отрасль Беларуси ежегодно выпускает около 250 тыс. тонн бумаги и 60 тыс. тонн картона. В качестве исходного сырья используется привозная целлюлоза и макулатура. Производство бумаги относится к водоемким отраслям промышленности, при котором также образуется значительное количество сточных вод. После очистки часть воды возвращается в техпроцесс, часть – сбрасывается на городские очистные сооружения. В процессе очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий образуется скоп, который согласно классификатору отходов, образующихся в Республике Беларусь, относится к отходам 4 класса опасности [1]. Отходы вывозятся в отвалы, где они разлагаются под действием гнилостных бактерий в течении 1-2 лет, что приводит к отчуждению земель и их химико-механическому загрязнению. Поэтому переработка скопа является не только экономической, но и экологической задачей.

В работе исследовался скоп ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин», который образуется в результате очистки сточных вод предприятия в количестве около 7 тыс. тонн в год. Состав скопа зависит от сырья, используемого в производстве бумаги и картона – в сточные воды переходит часть коротких волокон исходного сырья, а также компоненты, содержащиеся в бумаге (каолин, мел, тальк, сульфат алюминия и железа, алюминат натрия, карбамид, крахмал, сода, гипохлорит, различные смолы и др.). В сточные воды также попадает смыв печатной краски, содержащей различные органические