



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-87-93>
УДК 621.74

Поступила 25.02.2021
Received 25.02.2021

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Н. И. УРБАНОВИЧ, К. Э. БАРАНОВСКИЙ, Е. В. РОЗЕНБЕРГ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65.

E-mail: urbanovichbntu@tut.by, baranosky_metolit@tut.by, erozenberg@bntu.by

В. А. АШУЙКО, В. Г. МАТЫС, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13А

В. Ф. ВОЛОСЮК, ООО «Гальварекс», г. Кобрин, Беларусь

А. Ф. ПЕЧЕРСКИЙ, ООО «Речицкий метизный завод», г. Речица, Беларусь, ул. Фрунзе, 2

В статье представлены отходы, образующиеся в процессе производства горячего цинкования. Проведен анализ предлагаемых способов использования данных отходов при получении цинксодержащих покрытий. Показано, что гартцинк успешно можно использовать в составах насыщающих смесей при термодиффузионном цинковании стальных изделий и получать качественные покрытия. К недостаткам следует отнести необходимость размолва гартцинка.

Дисперсный отход производства горячего цинкования, который образуется в результате обдувки труб перегретым паром, можно использовать в качестве дешевого заменителя дорогого порошкового цинка в составах цинкнаполненных красок. Для красок используется фракция от 2–15 мкм, что составляет 27% от всего фракционного состава. Поэтому с целью использования более широкого диапазона значений фракционного состава дисперсных отходов для получения цинковых покрытий и обеспечения, таким образом, рециклинга цинка в промышленный оборот, авторами планируется проведение работ по оптимизации и разработке составов порошковых композиций и технологии термодиффузионного насыщения стальных изделий на базе цинксодержащих отходов.

Ключевые слова. *Отход производства горячего цинкования, краска, термодиффузионное цинкование, цинксодержащее покрытие, рециклинг цинка.*

Для цитирования. *Урбанович, Н. И. Анализ способов получения цинксодержащих покрытий с применением отходов производства горячего цинкования / Н. И. Урбанович, К. Э. Барановский, Е. В. Розенберг, В. А. Ашуйко, В. Г. Матыс, В. Ф. Волосюк, А. Ф. Печерский // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 87-93. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-87-93>.*

ANALYSIS OF METHODS FOR OBTAINING ZINC-CONTAINING COATINGS USING HOT-DIP GALVANIZING PRODUCTION WASTE

N. I. URBANOVICH, K. E. BARANOVSKY, E. V. ROZENBERG,

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.

E-mail: urbanovichbntu@tut.by, baranosky_metolit@tut.by, erozenberg@bntu.by

V. A. ASHUIKO, V. G. MATYS, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13A, Sverdlova str.

V. F. VOLOSUYUK, OJSC “Galvarex”, Kobrin, Belarus

A. F. PECHERSKIY, OJSC “Rechitsa Metizny Plant”, Rechitsa, Belarus, 2, Frunze str.

The article presents the waste generated during the production of hot-dip galvanizing. The analysis of the proposed methods of using these wastes in the production of zinc-containing coatings is carried out. It is shown that hard zinc can be successfully used in the compositions of saturating mixtures during thermal diffusion galvanizing of steel products and obtain high-quality coatings. The disadvantages include the need for grinding hard zinc.

The dispersed waste of hot-dip galvanizing production, which is formed as a result of blowing pipes with superheated steam, can be used as a cheap substitute for expensive zinc powder in the compositions of zinc-filled paints. For paints, a fraction of 2–15 microns is used, which is 27% of the total fractional composition. Therefore, in order to use a wider range of values of the fractional composition of dispersed waste to obtain zinc coatings and thus ensure the recycling of zinc into industrial circulation, the authors of this article plan to optimize and develop the compositions of powder compositions and the technology of thermal diffusion saturation of steel products based on zinc-containing waste.

Keywords. *Waste from the production of hot-dip galvanizing, paint, thermal diffusion galvanizing, zinc-containing coating, zinc recycling.*

For citation. *Urbanovich N. I., Baranovsky K. E., Rozenberg E. V., Ashuiko V. A., Matys V. G., Volosyuk V. F., Pecherskiy A. F. Analysis of methods for obtaining zinc-containing coatings using hot-dip galvanizing production waste. Foundry production and metallurgy, 2021, no. 2, pp. 87-93. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-87-93>.*

Наиболее широко для коррозионной защиты стальных изделий применяются цинковые покрытия. Это обусловливается многообразием технологических способов цинкования, например, горячее, гальваническое, холодное, диффузионное. В то же время, согласно последним исследованиям, уже в ближайшие десятилетия возрастающий дефицит сырьевой базы многих основных металлов (в том числе и цинка) приведет к резкому повышению их стоимости. В результате чего наблюдается устойчивая тенденция повышения использования лома и отходов в общем объеме цветных металлов. Следует отметить, что существующие в настоящий момент технологии цинкования приводят к накоплению в больших количествах цинксодержащих отходов. Основными отходами производства горячего цинкования являются изгарь и гартцинк. Так, например, в Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования, в частности, ОАО «Речицкий метизный завод», на котором, кроме изгари и гартцинка, образуется при цинковании труб и последующей их паровой обдувке еще и дисперсный цинксодержащий отход в виде порошка в количестве около 100 т в год. Изгари и гартцинка при этом образуется примерно 180 и 150 т в год соответственно.

Изгарь образуется на поверхности цинковой ванны в результате взаимодействия флюса с металлом и представляет собой полурасплавленную массу, которую периодически удаляют механическим способом. После остывания изгарь имеет вид рассыпчатого порошка, в состав которого, кроме цинка, входят оксид цинка и его соединения с хлором. Гартцинк представляет собой железоцинковый сплав, характеризующийся присутствием в нем сложных соединений железа с цинком Fe_nZn_m , в небольшом количестве оксида цинка (ZnO) и чистого цинка, доля которого составляет ориентировочно 15%. Внешний вид отходов производства горячего цинкования показан на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид отходов производства горячего цинкования: *a* – гартцинк; *б* – изгарь

Изгарь – это порошкообразный материал, а гартцинк – кускообразный в форме слитка.

Возможность и эффективность использования гартцинка в качестве заменителя цинка в составе порошковой композиции для термодиффузионного насыщения стальных изделий приведена в работах [1–3]. Показано, что применение гартцинка в насыщающих смесях позволило повысить качество термодиффузионного покрытия, в том числе его коррозионную стойкость, обусловленные особенностями строения фазового и химического состава цинкового покрытия. Полученные особенности при термодиффузионном цинковании изделий в насыщающей смеси на базе гартцинка авторы работ [1–3] объясняют присутствием железа (7–9%) в гартцинке. На рис. 2 показаны микроструктуры цинковых покрытий, полученных методом термодиффузионного насыщения в смесях на основе цинка и гартцинка.

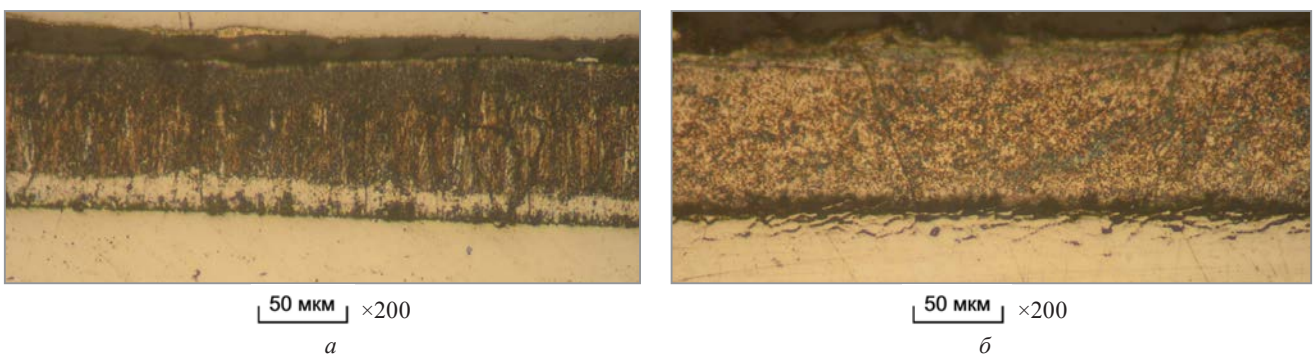


Рис. 2. Микроструктуры цинковых покрытий, полученных в насыщающих смесях: *a* – на основе порошкового цинка; *б* – на основе гартцинка

Из рисунка видно, что микроструктура покрытия, полученного в смеси на основе гартцинка, характеризуется мелкозернистой структурой, а на основе цинка – столбчатой. Наличие мелкозернистой структуры в покрытии оказало благоприятное воздействие на повышение качества покрытия.

В [1–3] отмечено также, что смеси на базе гартцинка можно использовать без наполнителя, так как температура плавления гартцинка по сравнению с чистым цинком выше, что позволяет увеличить эффективность регенерации смеси. Недостаток при использовании гартцинка в насыщающих смесях – его необходимость измельчения с целью получения нужной фракции 5–250 мкм.

Возможность использования дисперсного отхода производства горячего цинкования, который образуется в результате обдувки перегретым паром труб после осуществления горячего цинкования, в качестве дешевого заменителя дорогого порошкового цинка в цинкнаполненных красках приведена в [4–7].

Анализ результатов исследований гранулометрического и химического состава дисперсного отхода [4–7] показал, что он состоит из частиц в основном круглой формы размером от 3 до 200 мкм. Внешний вид, морфология и размер дисперсного отхода показаны на рис. 3.

На рис. 4 показана локализация точек исследования химического состава, а результаты химического состава приведены в табл. 1.

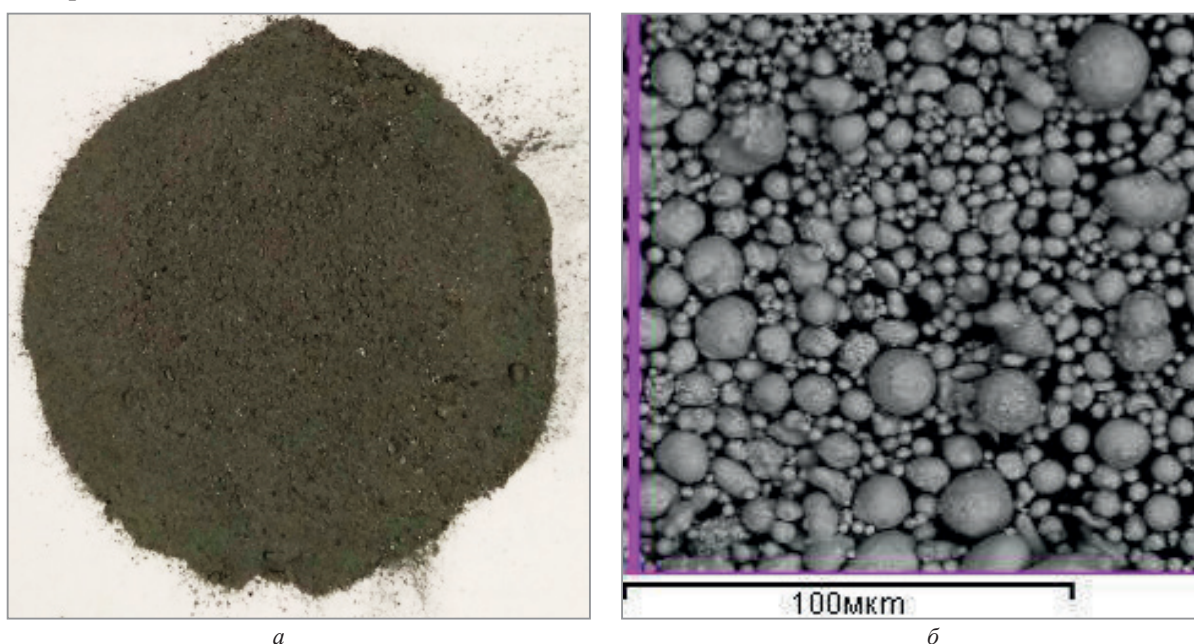


Рис. 3. Дисперсный отход производства горячего цинкования: а – внешний вид отхода; б – морфология и размер частиц отхода

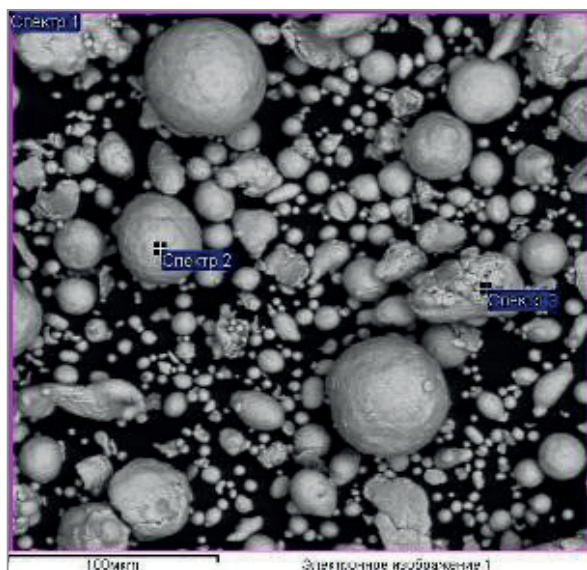


Рис. 4. Локализация точек исследования химического состава дисперсного отхода производства горячего цинкования

Таблица 1. Химический состав дисперсного отхода производства горячего цинкования

Спектр	Содержание элементов, мас. %				
	O	Al	Fe	Zn	Pb
1	8,03	-0,09	-0,12	91,45	0,37
2	7,81	0,01	0,07	90,51	1,03
3	0,42	0,01	0,09	99,41	0,09
Среднее значение	5,42	0,01	0,02	93,79	0,49

Из химического анализа отхода по площади и отдельным точкам видно, что содержание (по среднему значению) в нем таких элементов, как алюминий составляет 0,01 %, железо – 0,02, цинк – 94, свинец – 0,5, кислород в виде оксида цинка – остальное.

Так как для изготовления краски рекомендуется использовать цинковый порошок с размером частиц в диапазоне 2–15 мкм, был проведен рассев дисперсного отхода по фракциям, результаты которого приведены на рис. 5.

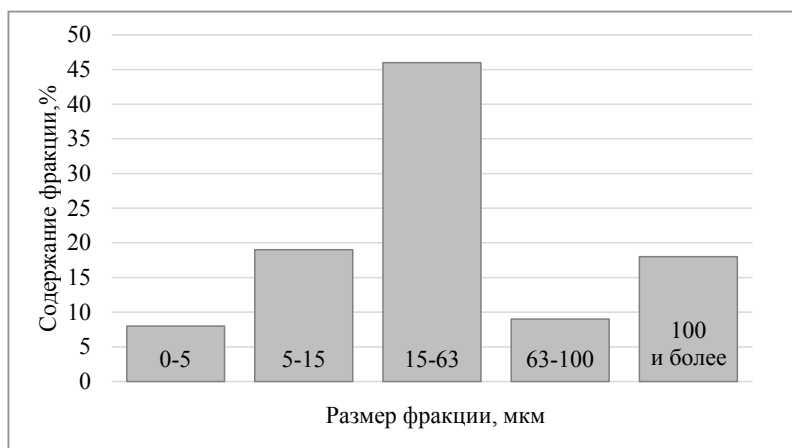


Рис. 5. Фракционный состав отхода горячего цинкования – цинковой пыли

Исследования фракционного состава дисперсного отхода производства горячего цинкования позволили установить, что он подразделяется на фракции в следующих количествах: 0–5 мкм – 8%; 5–15 мкм – 19%; 15–63 мкм – 46%; 63–100 мкм – 9%; 100 мкм – остальное. Из рисунка видно, что количество частиц размером ≤ 15 мкм составляет порядка 27% от его фракционного состава, которое можно рекомендовать для изготовления цинкнаполненных красок.

Согласно ISO 3549, содержание металлического цинка в пигменте из цинковой пыли должно быть не менее 94%, а общее содержание цинка – не менее 98%. Допускается также присутствие таких примесей, как свинец ($\leq 0,2\%$); кадмий ($\leq 0,1\%$); железо ($\leq 0,05\%$); мышьяк ($\leq 0,0005\%$); хлор ($\leq 0,005\%$) и оксид цинка – остальное. Анализ состава дисперсного отхода производства горячего цинкования позволил установить, что по химическому составу он в основном соответствует требованиям ISO 3549.

Таким образом, анализ фракционного и химического состава показал, что размер фракции, представляющий интерес для использования в цинкнаполненных красках, составляет 27%, а по химическому составу она в основном соответствует требованиям ISO 3549.

В работе [8] приведены результаты сравнительных испытаний на физико-механические свойства красок, изготовленных на разных пленкообразователях, в которых наполнителем в одном случае служил стандартный цинковый порошок, в другом – дисперсный отход производства горячего цинкования. Составы цинкнаполненных композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2. Составы цинкнаполненных композиций

Номер композиции (номер образца)	Пигмент, форма	Размер фракции, мкм	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мкм
01	Порошок цинка марки Inst 800, круглая	3–5,15	Жидкое стекло калиевое	120–170
02	Порошок цинка марки Inst 800, круглая	3–5,15	Этилсиликат	120–170
03	Порошок цинка марки Inst 800, круглая	3–5,15	Акрил	90–120
11	Отход горячего цинкования, круглая	3–15	Жидкое стекло калиевое	100–130
12	Отход горячего цинкования, круглая	3–15	Этилсиликат	30–40
13	Отход горячего цинкования, круглая	3–15	Акрил	60–80

На рис. 6, 7 приведены результаты исследований в виде гистограмм, которые наглядно показывают, что по сравнению с цинксодержащими красками, где наполнителем служит стандартный цинковый порошок, взятый за эталон, краски, в качестве наполнителя которых использовали дисперсный отход горячего цинкования, практически не отличаются по значениям показателей физико-механических свойств покрытия. Данные свойства в большей степени зависят от типа и качества пленкообразователя, а лучшей адгезией и стойкостью обладают цинкнаполненные покрытия на акриловом связующем.

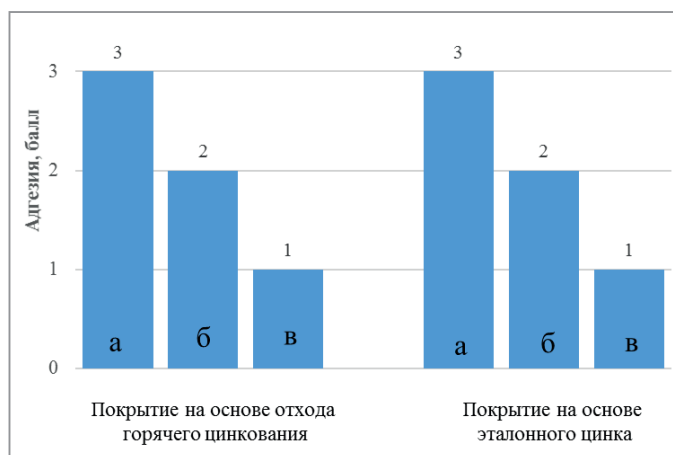


Рис. 6. Адгезия цинкнаполненного покрытия, установленная методом решетчатых надрезов: а – связующее – жидкое стекло; б – связующее – этилсиликат; в – акриловое связующее

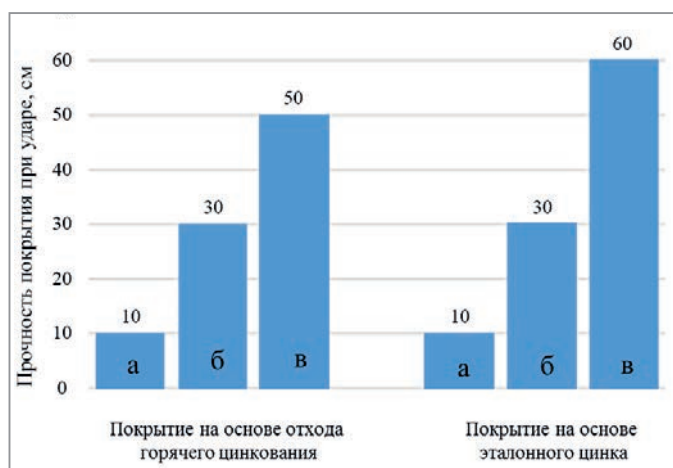


Рис. 7. Прочность цинкнаполненных покрытий: а – связующее – жидкое стекло; б – связующее – этилсиликат; в – акриловое связующее

Авторами данной статьи проведена оценка коррозионной стойкости покрытий, полученных на акриловом связующем, где наполнителем в одном случае являлся стандартный цинковый порошок (образец 1), в другом – дисперсный отход горячего цинкования (образец 2). Испытания осуществляли в камере соляного тумана по ГОСТ 9.908–85 и 9.407–2015. На рис. 8 показаны образцы до испытаний (а) и после испытаний (б) в камере соляного тумана в течение 500 ч.

Результаты исследований в камере соляного тумана показали, что покрытие, полученное на базе отхода горячего цинкования с размером частиц 2–15 мкм, обеспечивает в течение 500 ч практически такие же

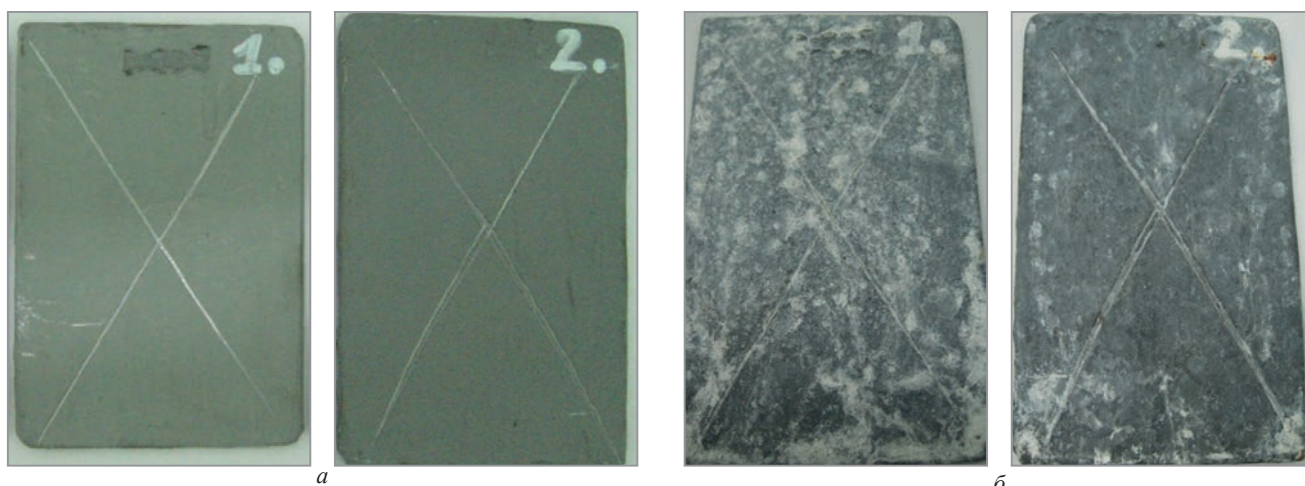


Рис. 8. Фотографии образцов: а – до испытаний; б – 500 ч в камере соляного тумана

защитные свойства, как и покрытие, полученное на базе стандартного цинкового порошка, что примерно соответствует 10 годам нахождения покрытий в атмосферных условиях. Таким образом, показана возможность использования дисперсного отхода производства горячего цинкования размером частиц 2–15 мкм в качестве дешевого заменителя стандартного порошкового цинка в цинксодержащих красках.

Так как для получения цинкнаполненных красок на базе дисперсного отхода производства горячего цинкования рекомендуется использовать размер частиц от 2–15 мкм, что составляет только 27% от общего фракционного состава отхода, возникает вопрос, куда девать остальные 73% дисперсного отхода. Поэтому становится актуальным предложение о необходимости расширения области применения цинксодержащих отходов, нахождении новых путей их использования и переработки. Одним из таких способов может являться использование отходов в насыщающих смесях при получении цинковых покрытий химико-термической обработкой, что позволит не только расширить диапазон значений использования фракционного состава дисперсного отхода производства горячего цинкования, но и снизить стоимость оцинкованных изделий и обеспечить рециклинг цинка в промышленный оборот. Планируется проведение работ по оптимизации и разработке составов порошковых композиций и технологии термодиффузионного насыщения стальных изделий на базе цинксодержащих отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Урбанович, Н.И.** Влияние содержания насыщающего компонента в системе гартцинк – Al_2O_3 на толщину покрытия, изменение размеров и массы образцов при термодиффузионном цинковании / Н.И. Урбанович, О.С. Комаров, А.И. Лецко, В.И. Волосатиков // *Литье и металлургия*. 2011. № 2. С. 54–56.
2. **Горецкий, Г.П.** Оптимизация состава смеси, содержащей гартцинк для термодиффузионного цинкования / Г.П. Горецкий, Н.И. Урбанович, О.С. Комаров, Н.Г. Кухарева, С.Н. Петрович, В.И. Волосатиков // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: VI Междунар. науч.-техн. конф.* Минск: ФТИ НАН Беларуси, 14–16 сентября. 2011. С. 103–106.
3. Пат. № 15501 Республика Беларусь. Состав для диффузионного цинкования стальных изделий. МПК В23К 35/30, С23С 10/28/ Н.И. Урбанович, О.С. Комаров, А.М. Галушко, В.Ф. Станишевский, В.С. Куликов, А.И. Лецко // *Афіійны бюл. Нац. цэнтр. інтэлектуал. уласнасці*. – 2010. № 1.
4. **Урбанович, Н.И.** Оценка возможности использования отхода горячего цинкования-цинковой пыли для цинкнаполненных красок / Н.И. Урбанович, К.Э. Барановский, Е.В. Розенберг, В.А. Ашуйко, Т.И. Бендик // *Литье и металлургия*. 2019. № 3. С. 153–156
5. **Урбанович, Н.И.** Анализ коррозионных свойств цинксодержащих покрытий на базе дисперсного отхода горячего цинкования / Н.И. Урбанович, К.Э. Барановский, Е.В. Розенберг, Т.И. Бендик, В.А. Ашуйко, В.Г. Матыс, В.Ф. Волосюк, А.А. Карпенкин // *Литье и металлургия*. 2020. № 4. С. 106–112.
6. **Ашуйко, В.А.** Получение и исследование коррозионных свойств цинксодержащих красок на основе отходов производства горячеоцинкованной стали / В.А. Ашуйко, Н.И. Урбанович, К.Э. Барановский, Л.Н. Новикова, В.Г. Матыс // *Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2020. № 1(229). С. 152–159.
7. **Ашуйко, В.А.** Цинксодержащие краски на основе отходов горячего цинкования, определение их коррозионных свойств / В.А. Ашуйко, Л.Н. Новикова, К.Э. Барановский, Н.И. Урбанович // *Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества – взгляд будущего. II Междунар. науч.-техн. конф.* Минск: БГТУ, 11–12 декабря. 2019. Ч. 2. С. 7–10.
8. **Карпенкин, А.А.** Исследование вязкости составов цинксодержащих красок на основе дисперсного отхода горячего цинкования и физико-механических свойств покрытий / А.А. Карпенкин, В.В. Миношин, Д.В. Труханович, Е.В. Алексиевич // *Литье и металлургия* 2020. III Междунар. науч.-практ. интернет-конф. студентов и магистрантов. Минск: БНТУ, 18–19 ноября 2020. С. 116–118.

REFERENCES

1. **Urbanovich N.I., Komarov O.S., Lecko A.I., Volosatikov V.I.** Vlijanie soderzhaniya nasyshhajushhego komponenta v sisteme gartcink – Al_2O_3 na tolshhinu pokrytija, izmenenie razmerov i massy obrazcov pri termodiffuzionnom cinkovanii [Effect of the content of the saturating component in the hartzink – Al_2O_3 system on the coating thickness, changes in the size and mass of samples during thermal diffusion galvanizing]. *Lit'e i metallurgija = Founry production and metallurgy*, 2011. no. 2, pp. 54–56.
2. **Goreckij G.P., Urbanovich N.I., Komarov O.S., Kuhareva N.G., Petrovich S.N., Volosatikov V.I.** Optimizacija sostava smesi, soderzhashhej gartcink dlja termodiffuzionnogo cinkovanija [Optimization of the composition of a mixture containing hartzink for termodiffusion galvanizing]. *Sovremennye metody i tehnologii sozdaniya i obrabotki materialov: VI Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. = Modern methods and technologies for creating and processing materials: VI International Scientific and Technical Conference*. Minsk, FTI NAN Belarusi, September 14–16, 2011, pp. 103–106.
3. **Urbanovich N.I., Komarov O.S., Galushko A.M., Stanishevskij V.F., Kulikov V.S., Lecko A.I.** Sostav dlja diffuzionnogo cinkovanija stal'nyh izdelij [Composition for diffusion galvanizing of steel products]. Patent Republic of Belarus, no. 15501, 2010.
4. **Urbanovich N.I., Baranovskij K. Je., Rozenberg E.V., Ashujko V.A., Bendik T.I.** Ocenka vozmozhnosti ispol'zovanija ot-hoda gorjachego cinkovanija-cinkovoj pyli dlja cinknapolnennyh krasok [Evaluation of the possibility of using hot-dip galvanizing-zinc dust for zinc-filled paints]. *Lit'e i metallurgija = Founry production and metallurgy*, 2019, no. 3, pp. 153–156.
5. **Urbanovich N.I., Baranovskij K. Je., Rozenberg E.V., Bendik T.I., Ashujko V.A., Matys V.G., Volosjuk V.F., Karpenkin A.A.** Analiz korrozionnyh svojstv cinksoderzhashhij pokrytij na baze dispersnogo othoda gorjachego cinkovanija [Analysis of the corrosion properties of zinc-containing coatings on the basis of dispersed hot-dip galvanizing waste]. *Lit'e i metallurgija = Founry production and metallurgy*, 2020, no. 4, pp. 106–112.

6. **Ashujko V.A., Urbanovich N.I., Baranovskij K. Je., Novikova L.N., Matys V.G.** Poluchenie i issledovanie korrozionnyh svojstv cinksoderzhashhij krasok na osnove othodov proizvodstva gorjacheocinkovanoj stali [Preparation and study of corrosion properties of zinc-containing paints based on waste products of hot-dip galvanized steel production]. *Trudy BGTU. Serija 2. Himicheskie tehnologii, biotehnologija, geojekologija = Proceedings of BGTU. Series 2. Chemical technologies, biotechnology, geocology*, 2020, no. 1(229), pp. 152–159.

7. **Ashujko V.A., Novikova L.N., Baranovskij K. Je., Urbanovich N.I.** Cinksoderzhashhie kraski na osnove othodov gorjacheo cinkovaniija, opredelenie ih korrozionnyh svojstv [Zinc-containing paints based on hot-dip galvanizing waste, determination of their corrosion properties]. *Integracija i razvitie nauchno-tehnicheskogo i obrazovatel'nogo sotrudnichestva – vzgljad budushhego: II Mezh-dunar. nauch.-tehn. konf. = Integration and development of scientific, technical and educational cooperation – a view of the future: II International Scientific and Technical conf.* Minsk, BGTU Publ., 2019, part 2, pp. 7–10.

8. **Karpenkin A.A., Minoshin V.V., Truhanovich D.V., Aleksievich E.V.** Issledovanie vjazkosti sostavov cinksodrzhashhij kra-sok na osnove dispersnogo othoda gorjachego cinkovaniija i fiziko-mehaničeskijh svojstv pokrytij [Research of the viscosity of zinc-containing paint compositions based on dispersed hot-dip galvanizing waste and physical and mechanical properties of coatings]. *Lit'e i metallurgija 2020. III Mezh-dunar. nauch.-prakt. internet konf. studentov i magistrantov = Foundry production and metallurgy 2020. III International Scientific and practical Web Conference of Student and Graduate Students.* Minsk. BNTU, November 18–19, 2020, pp. 116–118.