

стойкость – 125 °С, степень износостойкости – 2–3, цвет покрытий – рыже-коричневый. Все глазурные покрытия являются химически стойкими к раствору № 3 по ГОСТ 27180.

Анализ результатов комплексных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования гальванических осадков сточных вод в многотоннажном керамическом производстве объемно окрашенного керамического кирпича и архитектурно-строительной керамики, пористых заполнителей, керамической облицовочной плитки, а также цветных глазурных покрытий. Организация рециклинга позволит не только использовать образуемые отходы, но и решить вопросы ресурсосбережения и экологической безопасности.

УДК 667.613.3

И.В. Пищ, д-р техн. наук, проф.;

А.Е. Соколовский, доц., канд. хим. наук;

Н.А. Гвоздева, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **СИНТЕЗ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ФОСФАТНЫХ ПИГМЕНТОВ**

В последние годы все более востребованы в лакокрасочной промышленности, в частности, для приготовления грунтовок и грунт-эмалей, антикоррозионные фосфатные пигменты.

К фосфатным пигментам относятся фосфаты хрома, алюминия, магния, цинка. Также проводятся исследования по получению различных модифицированных фосфатных пигментов, представляющих композиции из фосфатных соединений и переходных металлов.

В работе использованы термический и химический методы синтеза. На основе фосфорсодержащих алюмосиликатных систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-(P_2O_5)$  исследовано влияние частичного и полного замещения ионов  $Mg^{+2}$   $Al^{3+}$  на хромофоры  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ , а также  $SiO_2$  на  $P_2O_5$  на физико-химические свойства пигментов. Установлено, что при термообработке происходит изменение структуры и цветовых характеристик пигментов в зависимости от температурно-временных параметров. При введении  $P_2O_5$  снижается температура синтеза и интенсивность окраски. Кристаллическая фаза пигментов представлена ортофосфатом магния, периклазом, шпинелью, ортофосфатом алюминия, а также орто- и пирофосфатами переходных металлов. Синтезированные пигменты обладают высокой химической стойкостью к концентрированной серной кислоте и к 20%-ному раствору NaOH, обладают невысокой водорастворимостью. Синтезированные пигменты могут быть рекомендованы для использования в составе грунт-эмалей.

Для решения конкретной задачи по импортозамещению и возможному производству пигментов для грунтовок в Республике Беларусь были использованы сырьевые фосфорсодержащие компоненты на основе местного сырья. Кроме высокотемпературного синтеза проводили синтез методом химической и термической обработки.

Известно [1], что благодаря сильной комплексообразующей способности, малой токсичности, активному пассивирующему действию фосфатные пигменты находят все более широкое применение в качестве антикоррозионных пигментов. В качестве антикоррозионных пигментов наибольшее распространение нашли фосфаты кальция. Они обладают низкой токсичностью, высокой ингибирующей активностью, имеют низкую стоимость. Однако указанные пигменты производятся в России и в других странах. С целью снижения импортозамещения проведена работа по синтезу пигментов с применением местного сырья, в частности, продуктов переработки костей животных — преципитата кормового, мацерационного щелока, костяного шрота и гальванического фосфорсодержащего шлама.

Исходный состав сырьевых компонентов приведен в таблице 1.

Таблица 1 — Химический состав фосфорсодержащих веществ

Оксиды	Содержание, мас. %			
	шрот обожженный	преципитат кормовой	мацерационный щелок, сухой остаток	шлам гальванический ОАО «Атлант»
Na <sub>2</sub> O	0,9	—	—	2,78
MgO	0,75	0,04	1,39	1,86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,32	43,79	20,92	28,25
CaO	62,09	56,17	39,01	37,11
MnO	—	—	—	1,07
FeO	—	—	—	26,75
Cl <sub>2</sub>	—	—	38,64	—

Критерием оценки растворимости ортофосфатов принято соотношение CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которые у наиболее труднорастворимых ортофосфатов повышается, в частности, у гидрооксиапатита и равно 1,31. Однако эта величина для указанных в таблице составов отличается в большую сторону, что связано с присутствием в них избыточного кальция. В гальваническом шламе это соотношение близко к гидрооксиапатиту (1,31).

При использовании мацерационного щелока, продукта кислотной обработки костей, осаждение ортофосфатов кальция известковым молоком проводили при различных значениях pH и температуре 20±5°C. В результате исследования установлено, что основным продуктом при pH 4,8–5,2 является преципитат. При повышении значения pH образуется дикальцийфосфат в форме брушита CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O с примесью монетита CaHPO<sub>4</sub>. По данным электронной микроскопии,

продуктом синтеза является кристаллическим, содержит кристаллы размером от 2 до 5 мкм. Однако полученный продукт не может быть использован в качестве антикоррозионного пигмента из-за повышенной водорастворимости и склонности к гидролизу. Чтобы получить тонкодисперсный труднорастворимый осадок, проводили осаждение при более высоком значении pH, равном 11. В этом случае продуктом реакции, как установлено, является мелкодисперсный слабо закристаллизованный гидроксипатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .

Термический метод использовали для получения фосфата кальция из шрота при его термообработке ( $800^\circ\text{C}$ ) происходит выгорание белка, коллагена – кристаллизация гидроксиапатита и декарбонизация карбоната кальция в виде востерита, что подтверждено рентгенофазовым анализом.

Гальванический шлам практически является рентгеноаморфным и сложным по минеральному составу, содержит большое количество фосфата кальцита. Таким образом, синтезированные продукты, полученные при переработке костей животных, могут быть использованы в качестве исходного сырья кальций-фосфатных пигментов. Модифицирование фосфатов проводили путем введения диоксида титана, солей цинка и шлама в мацерационный щелок при нейтрализации его известковым молоком при pH 11. Добавка  $\text{TiO}_2$  ввиду своей нерастворимости усиливает торможение коррозионного процесса. Фосфат цинка образующийся при нейтрализации, выполняет роль комплексного ингибитора, который связывает кислые продукты деструкции пленкообразователей, образующихся как при твердении ЛКМ, так и в процессе длительной эксплуатации покрытий. В работе были определены свойства полученных модифицированных пигментов. Потери при прокаливании пигмента, полученного термической обработкой шрота – 1,9%, химическим методом, путем нейтрализации мацерационного щелока – 19%. Дисперсность пигментов определяли с помощью анализатора Analysette22, pH водной вытяжки 7–8. Антикоррозионные свойства синтезированных пигментов были определены в центральной заводской лаборатории ОАО «Минский лакокрасочный завод» в составе грунтовок ТФ 0119 (ГОСТ 23343-78). Вместо рецептурного пигмента (7%) вводили исследуемый пигмент в количестве 1,3 %. Установлено, что разработанные составы пигментов обеспечивают требуемые показатели по антикоррозионным свойствам. Предложена технологическая схема производства антикоррозионных пигментов. Использование синтезированных пигментов позволит уменьшить импорт и снизить стоимость применяемых антикоррозионных пигментов.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Скороходова, О. Н. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О. Н. Скороходова, Е. Е. Казакова – Москва: «Пэйнт-Медиа», 2005. – 168 с.

УДК 667.622.1'37.27

В.В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук;  
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;  
О.И. Салычиц, ст. преп., канд. хим. наук;  
О.С. Волынец, студ. 5 к.  
(БГТУ, г. Минск)

### **АНТИКОРРОЗИОННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Проблема защиты металлов от коррозионного разрушения существует давно. Однако в последние годы в связи с все более интенсивным развитием металлоемких отраслей промышленности, а также ужесточением условий эксплуатации металлов, как в промышленности, так и в городском хозяйстве, важнейшая научно-техническая и экономическая проблема коррозионного разрушения металлов приобрела особую актуальность. Наиболее простым и доступным способом антикоррозионной защиты является нанесение на поверхность металлических изделий защитных лакокрасочных покрытий (лаки, краски, грунтовки, эмали и др.). Важной составной частью антикоррозионных лакокрасочных материалов являются неорганические ингибирующие пигменты, не только обеспечивающие цветность, но и замедляющие или предотвращающие процесс коррозии. Антикоррозионные пигменты импортируются в Республику Беларусь из Испании, Германии, Китая, Чехии, что значительно повышает себестоимость лакокрасочных материалов, производимых отечественными предприятиями. В связи с этим разработка эффективных методов борьбы с коррозией, включающая, в том числе поиск и применение новых ингибиторов коррозионного процесса, является актуальной задачей.

Эффективность лакокрасочных покрытий в настоящее время оценивается как комплекс функциональных (противокоррозионных, декоративных, износостойких и пр.), экономических и экологических показателей. В наибольшей степени современным требованиям по универсальности применения, низкой токсичности (по сравнению с весьма коррозионностойкими, однако высокотоксичными свинцовыми и хроматными пигментами), невысокой стоимости, технологическим свойствам и ингибирующей активности отвечают пигментные фосфаты, противокоррозионное действие которых обусловлено способностью фосфатов к комплексообразованию и формированию на