

ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ D-ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ОТХОДОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Одним из главных сырьевых компонентов практически любого лакокрасочного материала является пигмент. От методов получения и качества пигментов зависят многие свойства лакокрасочных материалов и покрытий. Многие неорганические пигменты позволяют обеспечивать лакокрасочным покрытиям высокую химическую и коррозионную стойкость. При этом на стальной поверхности образуются стабильные, прочно удерживаемые комплексные ингибиторы коррозии.

В работе проведено изучение защитных антикоррозионных свойств стали, покрытой лакокрасочными материалами (ЛКМ), содержащих в качестве пигментов частицы металлического цинка (3–15 мкм), оксид цинка ZnO и фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$ и пигменты на основе других d-элементов.

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, невысокой стоимости, технологическим свойствам и ингибирующей активности отвечают пигментные фосфаты, противокоррозионное действие которых обусловлено способностью фосфатов к комплексообразованию и формированию на поверхности металлического субстрата пленок, пассивирующих коррозию. Добавление соединений переходных элементов в состав пигментных фосфатов, кроме того, позволяет расширить спектр окраски используемых лакокрасочных материалов.

Пигменты оксид цинка и фосфат цинка получены из отработанных гальванических растворов цинкования. Частицы металлического цинка, получали из отхода процесса горячего цинкования стали, выделением фракции с размером частиц 3–15 мкм.

Комбинированные цинксодержащие покрытия—эффективная возможность увеличения срока эксплуатации металлических изделий. Сущность технологии предложенного нами комбинированного цинксодержащего покрытия заключается в нанесении на защищаемую поверхность слоя лакокрасочного покрытия содержащего частицы металлического цинка (3–15 мкм), оксид цинка ZnO и фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$.

В цинкнаполненных лакокрасочных покрытиях защита от коррозии металла-подложки осуществляется по двум механизмам: барьерному и электрохимическому. Причем электрохимический механизм защиты превалирует в начале коррозионного процесса, а затем включается барьерный механизм защиты. Под барьерным механизмом защиты подразумевается образование продуктов коррозии цинка, которые экранируют подложку от проникновения коррозионных реагентов. Максимальная протекторная защита достигается за счет формирования электропроводящих контактов между самими цинковыми частицами и сталью, поэтому в современных цинкнаполненных грунтовках содержание цинка в сухой пленке достигает 95 %. Но такие покрытия обладают слабыми физико-механическими характеристиками вследствие высокого содержания цинка, а также такие покрытия отнюдь не дешевые, так как цинк-дорогостоящий металл. Введенные в состав лакокрасочных покрытий частицы цинка подавляют катодный процесс восстановления деполяризатора и ингибирует анодное растворение цинка [1].

Введение пигментов (оксид цинка ZnO и фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$) в лакокрасочные материалы (ЛКМ) снижает потребление мелкодисперсной цинковой пыли и является основным методом регулирования не только декоративных свойств покрытий (цвета, укрывистости), но также других важнейших свойств композиционных материалов – деформационно-прочностных, изолирующих, противокоррозионных, адгезионной прочности и др. [2]. Антикоррозионное действие пигментов в лакокрасочных покрытиях объясняется их влиянием на изолирующие свойства пленки, а также замедлением процесса растворения металлического субстрата в результате воздействия веществ, экстрагируемых водой из пигментированной лакокрасочной пленки [3]

Пигменты с электрохимическим защитным действием пассивируют поверхность металла. Пигменты, предотвращающие коррозию железа с образованием защитных пленок (например, фосфаты), считаются активными в анодной области металлической поверхности (анодная защита). Пигменты, которые предотвращают образование ржавчины благодаря высокому окислительному потенциалу, считаются активными в катодной области (катодная защита). Такие пигменты называют ингибиторами анодных или катодных процессов.

Активные антикоррозионные пигменты ингибируют одну или обе электрохимические реакции (анодную и катодную), происходящие между подложкой и грунтовочным покрытием. Вода, которая диффундирует в пленкообразователь, растворяет часть пигмента (например, фосфата) и транспортирует их к поверхности, где они реагируют и

останавливают коррозию. В результате оксидная пленка, уже присутствующая на металле, усиливается и иногда модифицируется. Любые повреждения покрытия устраняются с помощью активного вещества. Ингибирование с помощью защитной пленки – наиболее важный способ действия антикоррозионного пигмента [5].

Фосфатные пигменты. Из фосфатных пигментов наиболее важным является фосфат цинка формулы $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, где $x=2-4$.

Фосфат цинка в отличие от большинства антикоррозионных фосфатных пигментов имеет пластинчатые частицы и обладает электрохимическим защитным действием, что позволяет ему одновременно с функцией ингибитора коррозии обеспечивать защиту металла за счет барьерного механизма.

Для проведения весовых испытаний из пластин стали Ст3 толщиной 1,5 мм были получены образцы (20x20 мм), которые полностью покрывались цинксодержащими красками (торцы также закрашивались). В качестве связующего использовали пентафталевый лак, содержащий 30 % цинковой пыли, оксида цинка 10 % и фосфата цинка 10 %. Скорость коррозии образцов стали покрытых цинксодержащими составами определяли весовым методом [4].

Образцы, покрытые цинксодержащими составами, промывались дистиллированной водой, обезжиривались в ацетоне и спирте, вновь промывались водой, высушивались потоком теплого воздуха, выдерживались в эксикаторе при комнатной температуре в течении 1 часа и взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Хранение в эксикаторе проводилось с целью уменьшения возможного окисления цинка в составе красок в атмосфере воздуха.

На воздухе цинк окисляется, покрываясь тонкой, но прочной пленкой оксида или основного карбоната цинка. Эта пленка защищает цинк в составе красок от дальнейшего окисления и обуславливает высокую коррозионную стойкость покрытия. В противоположность этому ржавчина, например, не образует сплошной пленки на поверхности железа и между отдельными кристаллами гидратированного оксида трехвалентного железа, имеются большие просветы, наличием которых и объясняется склонность железа к прогрессирующей коррозии.

Для данного цинксодержащего состава готовилось по три образца, которые помещались в заполненную раствором хлорида натрия ванну, закрываемую крышкой с отверстиями (не используемые отверстия закрывали пробками) для закрепления образцов, что позволяло уменьшить испарение воды из раствора. Исследуемые образцы крепили в держателях и помещали в 3 % раствор NaCl таким образом, чтобы площадь погружения образцов в раствор оставалась постоянной

20x20 см² с каждой стороны. Одновременно в ванну можно было поместить до 10 электродов, покрытых лакокрасочными цинксодержащими составами. Испытания проводили при комнатной температуре. За коррозией поверхности наблюдали визуально, периодически доставая отдельные образцы из раствора и осматривая их, если заметных изменений не наблюдалось, образцы возвращали в раствор.

Образцы с заметными изменениями поверхности извлекали из ванны промывали ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 сек. Удаление рыхлых продуктов коррозии цинка с поверхности проводили сразу же после испытаний, т.к. при нахождении их на поверхности коррозионный процесс продолжается. Использовали механических способ очистки поверхности протиркой ветошью и мягкой кисточкой. Далее образцы ополаскивались дистиллированной водой и сушились на воздухе в течение ~2 часов. Затем проводилось взвешивание образцов на аналитических весах Ohaus PA213C с точностью до 0,001 г. Удаление плотных продуктов коррозии цинка осуществлялось химическим методом путем травления образцов в растворе хлорида аммония NH₄Cl 100 г/дм³ при температуре 70 °С (ГОСТ 9.907-2007). Для более точного определения потери массы образцов проводилось три последовательных травления в течение 2 мин. После каждого травления образцы промывались в проточной воде ~2 мин, ополаскивались в дистиллированной воде, сушились 4 часа на воздухе и взвешивались.

Весовой показатель коррозии (г/м²·ч) рассчитывали по формуле:

$$K_m = (m - m_0) / S \cdot \tau,$$

где m_0 – масса образца до коррозии, г; m – конечная масса испытуемого образца, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время испытания, ч.

Весовой показатель коррозии связан с плотностью тока коррозии металла соотношением

$$i = \frac{K_m}{q} = \frac{K_m \cdot Z \cdot F}{v \cdot M},$$

где i – плотность тока коррозии, А/м²; q – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч; Z – число электронов, моль; F – число Фарадея, $F = 26,8$ А·ч/моль (96500 Кл/моль); v – число моль, моль; M – молярная масса металла, г/моль.

Экспериментальные данные по исследованию коррозионной стойкости представлены в таблице 1, температура 21±1 °С.

Таблица 1 – Коррозионная стойкость образцов покрытых цинксодержащими составами в 3 % растворе NaCl

Номер образца	Масса образца			Время опыта τ , ч	Средний массовый показатель коррозии K_m , г/(м ² ·ч)
	До коррозии m_0 , г	После удаления продуктов коррозии m_1 , г	Потеря массы цинка Δm , г		
01	6,1858	6,0627	0,01231	24,58	0,615
02	6,0256	6,0110	0,0146		0,666
03	6,0035	5,9995	0,0040		0,182

Весовые показатели коррозии K_m , рассчитанные по результатам коррозионных испытаний цинкнаполненной краски на основе пентафталевого полимера, имели разные значения. Полученные результаты на выбранном связующем и составе использовались для расчета плотности тока коррозии, глубинного показателя коррозии.

Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость образцов, покрытых цинксодержащими составами на основе пентафтала в 3 % растворе NaCl (разные партии)

Номер образца	Время коррозии τ , ч	Потеря массы цинка Δm , г	Площадь коррозии, S , м ²	Средний массовый показатель коррозии K_m , г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель коррозии, Π мм/год	Плотность тока коррозии, A/m^2
1	52	0,0066	0,0008	0,1586	0,195	0,1301
2	52	0,0088	0,0008	0,2115	0,260	0,1735
3	52	0,0307	0,0008	0,7380	0,907	0,6054

Глубинный показатель коррозии Π (мм/год) рассчитывали по формуле:

$$\Pi = 8,76 K_m / \rho,$$

где ρ – плотность цинка, г/см³; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения.

Приведенные в таблице 2 результаты показывают значительные отличия по величинам весового и глубинного показателей коррозии для образцов. Для выяснения причин отличий будут предприняты дальнейшие исследования электрохимическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.

2. Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калининская. – СПб. : НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с.

3. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учебное пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л. : Химия, 1987. – 200 с.

4. Иванова, Н. П. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум / Н. П. Иванова, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2007. – 94 с.

5. Розенфельд, И. Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. – М. : Химия, 1980. – 200 с.

УДК 681.5

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; Н.М. Олиферович, ст. преп.;
Е.В. Дубиковская, студ.; С.А. Журавкова, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПРАКТИКА ПОСТРОЕНИЯ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ БИОФЕРМЕНТАТОРАМИ

Биоферментаторы – это установки для формирования условий протекания биологических реакций. Чаще всего под этим термином понимают установки для производства биологического продукта определенных свойств. Наиболее распространенным продуктом на выходе биоферментаторов является компост. С понятием компостирования существуют так же проблемы определения. Например, в литературе можно встретить такой вариант: компостирование – это биологическое разложение и стабилизация органических субстратов в условиях, позволяющих создать термофильные температуры в результате биологически произведенного тепла, с получением конечного продукта, который является стабильным, свободным от патогенов и семян растений и может быть с пользой применен для земли. Таким образом, компостирование представляет собой форму переработки отходов, при которой за счет обеспечения требуемой температуры, влажности и кислорода происходят термофильные процессы. Хотя поддержание термофильных температур является основным механизмом инактивации патогенов и разрушения семян, однако существуют и другие факторы, влияющие на успешность прохождения биологических процессов.

Несмотря на то, что данная тема сильно зазвучала и начала усиленно изучаться в последнее время, применения биоферментаторов началось уже давно, поскольку биологические отходы всегда сопровождали жизнь человека. В тоже время, развитие систем управлением