



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев

Филиппова О.П., д-р техн. наук, профессор; Сергеев Е.С., магистр
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет,
Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: filippovaop@ystu.ru

Ключевые слова:

коррозия, противокоррозионный пигмент, метод комплексного термического анализа, модельные смеси, поляризационные кривые

Рассматривается процесс получения противокоррозионных пигментов из крупнотоннажных отходов гальванического производства путем высокотемпературного воздействия на суспензию с различным соотношением ферритообразующих компонентов. Для исследования процессов, протекающих при нагреве реакционной смеси, использовали метод комплексного термического анализа.

Машины и аппараты, изготовленные из металлов и сплавов, при эксплуатации в природных или технологических средах подвержены коррозии. Коррозия происходит от латинского слова «corrodere» – разъедать. Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой. В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие внешней среды. Способность металлов сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью, или химическим сопротивлением материала. Металл, подвергающийся коррозии, называют корродирующим металлом, а среда, в которой протекает коррозионный процесс – коррозионной средой. В результате коррозии изменяются свойства металлов и часто происходит ухудшение его функциональных характеристик [1].

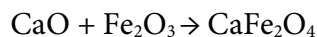
Коррозия является физико-химическим процессом, и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Различают внутренние и внешние факторы коррозии. Внутренние факторы характеризуют влияние на вид и скорость коррозии природы металлов (состав, структура и т.д.). Внешние факторы определяют влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозии (температура, давление и т.д.).

В связи с удорожанием процесса производства противокоррозионных пигментов из традиционного сырья и проблемой истощения природных ресурсов большое внимание уделяется получению пигментов из отходов производства. Принимая во внимание тот факт, что исходные компоненты являются промышленными отходами, при выборе условий получения ферритного пигмента не исключали возможного влияния примесных соединений на протекание нижеприведенной реакции. Для исследования



процессов, протекающих при нагреве реакционной среды, использовали метод комплексного термического анализа [2].

Феррит кальция образуется в результате протекания обменной реакции между оксидом железа и оксидом кальция при температуре 800–900 °С:



Было предложено использовать для получения антикоррозионных пигментов крупнотоннажные отходы гальванического производства, а именно гальваношламы (ГШ). Гальваношламы, образованные после очистки сточных вод гальванических производств электрокоагуляционным и реагентным методами, содержат, кроме гидроксидов железа и кальция, гидроксиды других тяжелых металлов, которые могут оказывать влияние на антикоррозионные свойства пигмента.

Практически во всех ГШ содержатся гидроксиды цинка и хрома. Соединения этих элементов широко применяются при производстве антикоррозионных пигментов. Хроматы являются эффективными ингибиторами коррозии. Это обстоятельство и может определить ценность составных частей ГШ и их самих как сырья для получения защитных покрытий достаточно высокой эффективности.

В процессе переработки ГШ при определенных температурах гидроксиды переходят в оксиды и реагируют между собой.

Наличие и количество тех или иных продуктов реакций определяется составом ГШ. Можно предположить, что CaFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 – ферриты кальция, цинка и меди, полученные в результате прокаливания ГШ, являются активными антикоррозионными пигментами. Поэтому антикоррозионный эффект ожидается не только от образования феррита кальция, но и от образования ферритов цинка и меди [3].

Антикоррозионный пигмент из ГШ получают смешением предварительно промытого ГШ в суспензии с различным соотношением ферритообразующих компонентов и прокалывают при температуре 900 °С.

Смешение в суспензию по сравнению с сухим смешением дает более равномерное распределение мелких частиц относительно друг друга, что обеспечивает лучшие условия протекания гетерогенной реакции ферритизации.

Защитное действие ферритов кальция на основе ГШ заключается в том, что в результате гидролиза пигмента, в присутствии атмосферной влаги, под пленкой лакокрасочного покрытия создается основная среда, а при наличии хромат-ионов происходит пассивация поверхности стали [4].

Из ранее проведенных испытаний было выяснено, что скорость коррозии стали в присутствии пигмента из ГШ уменьшается в 94 раза. Феррит кальция из чистых компонентов уменьшает скорость коррозии в 11 раз. Это связано с двойным механизмом действия феррита кальция на основе ГШ, который связан с образованием оптимального количества гидроксильных ионов.

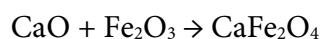
Таким образом, наличие в ГШ тяжелых катионов, не только не ухудшает свойства полученного на его основе пигмента, а способствует существенному улучшению противокоррозионных свойств.



Для исследования процессов, протекающих при нагреве реакционной смеси, использовали метод комплексного термического анализа. Эксперименты осуществляли с помощью дериватографа ОД-3425-1500.

Параметры регистрации: навеска проб – 250 мг, нагрев в интервале 20–1100 °С со скоростью нагрева 15 °С/мин. Приготовление исходной шихты включало смешение чистых компонентов в ступке и удаление воды сушкой при температуре 100–110 °С.

В процессе ферритизации протекает реакция:



Результаты термического анализа, представленные на рис. 1, позволяют сделать вывод о том, что при нагревании шихты протекают три эндотермических и один экзотермический процессы. Первый – размытый эндотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур 100–200 °С, – относится к удалению адсорбированной воды; следующий, ярко выраженный при 450 °С – к дегидратации гидроксида кальция, и третий, также ярко выраженный при температуре 676 °С – к диссоциации карбоната кальция, содержащегося в кальцийсодержащем отходе. Размытый экзотермический эффект, начинающийся с 800 °С и продолжающийся до 1050 °С, соответствует образованию ферритов.

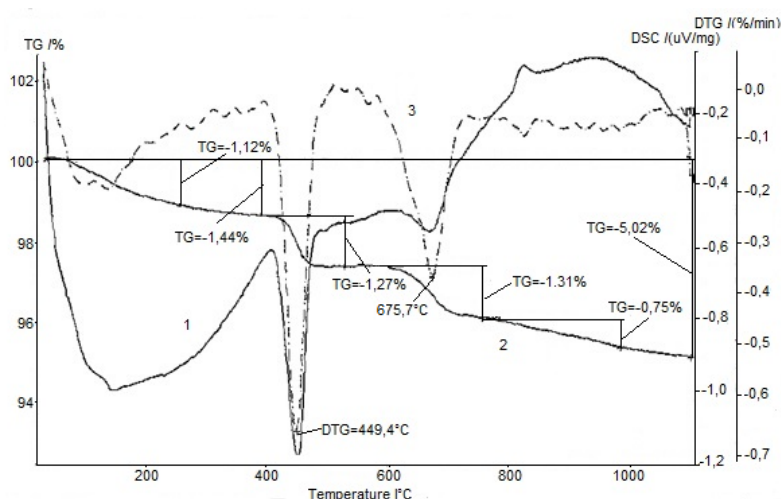


Рис. 1. Результаты комплексного термического анализа шихты: 1 – кривая дифференциального термического анализа; 2 – кривая термогравиметрии; 3 – кривая дифференциального термогравиметрического анализа

Результаты термического анализа учитывались при последующем поиске оптимальных условий синтеза пигмента [5].

Принимая во внимание тот факт, что исходные компоненты являются промышленными отходами, необходимо учесть возможное влияние примесных соединений на качество получаемого пигмента [6].

На основе данных химического анализа гальванических шламов были приготовлены модельные смеси из чистых компонентов. Данные модели мы использовали для изучения влияния тяжелых металлов на антикоррозионные свойства пигментов [7].

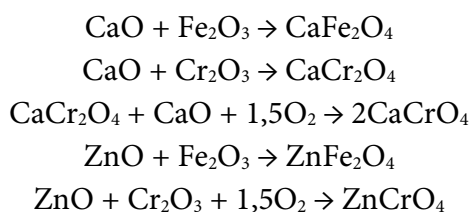
Таким образом, были синтезированы следующие модельные пигменты. Мольное соотношение чистых компонентов:



1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1$
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 0,01$
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{ZnO} = 1 : 1 : 0,15$
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 0,01 : 0,15$

Шихта прокаливалась при температуре 900 °С в течение одного часа.

При данных условиях в образцах протекают реакции между индивидуальными оксидами. Так как основными компонентами шихты являются гидроксиды железа и кальция, то в первую очередь будет протекать реакция образования феррита кальция [7]. Поскольку гальваношлямы представляют собой смесь гидроксидов, протекают и другие реакции, продуктами которых являются ферриты цинка и хроматы цинка и кальция, использующиеся в настоящее время в качестве антикоррозионных пигментов.



На рис. 2-5 представлены поляризационные кривые модельных пигментов №1-4.

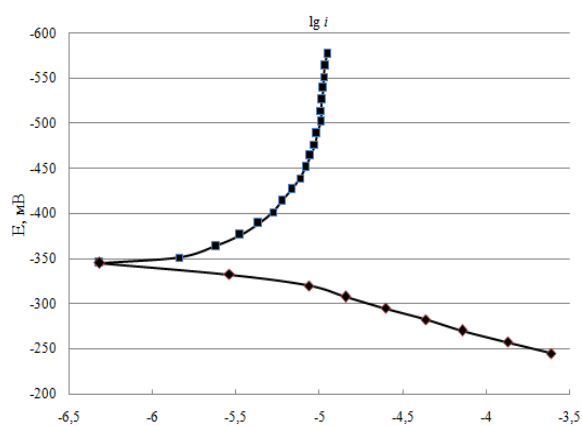


Рис. 2. Поляризационные кривые модельного пигмента №1

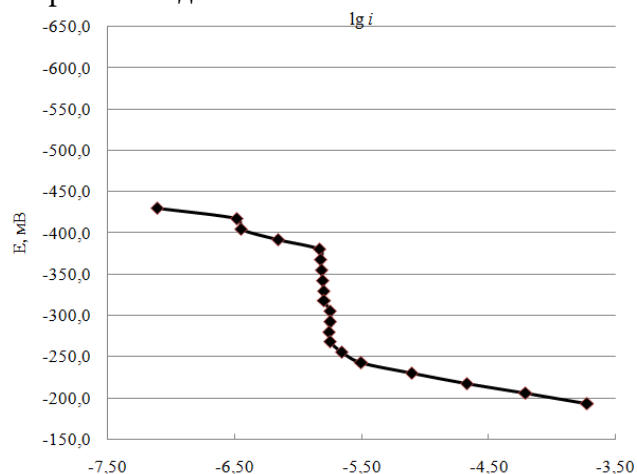


Рис. 3. Поляризационные кривые модельного пигмента №2

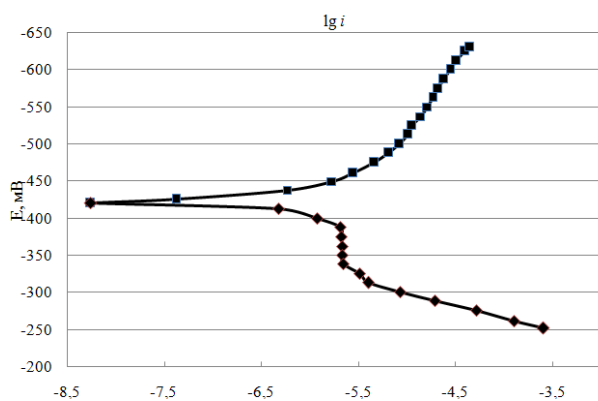


Рис. 4. Поляризационные кривые для модельного пигмента №3

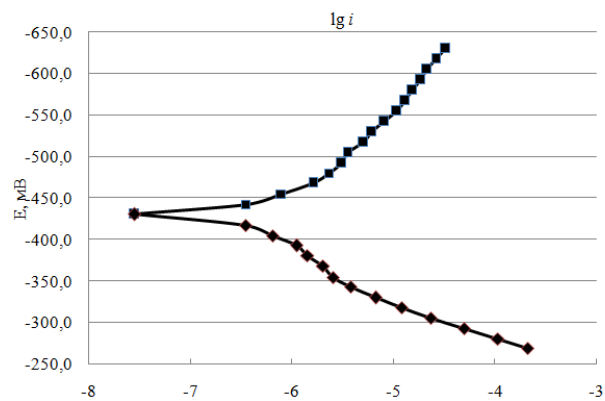


Рис. 5. Поляризационные кривые для модельного пигмента №4



Для количественного сравнения были определены графическим методом плотности тока коррозии. Рассчитали кратность уменьшения скорости коррозии по сравнению с фоновым раствором хлорида натрия (3%-ный) и эффективность пигмента [7].

Антикоррозионные показатели для модельных смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Антикоррозионные показатели для модельных смесей

Рецептура пигмента	Плотность тока коррозии, мкА/см ²	Кратность уменьшения скорости коррозии	Эффективность, %
№1	7,31	15,35	93,48
№2	1,56	71,92	98,61
№3	3,16	35,51	97,18
№4	1,51	74,30	98,65

Таким образом, приготовленные модельные смеси обладают антикоррозионной активностью. Наличие соединений хрома и цинка в шихте усиливает антикоррозионные свойства получаемого пигмента. Поэтому гальваношламы могут быть использованы в качестве сырья для приготовления противокоррозионных пигментов [8].

Литература

1. Бахвалов Г.Т., Турковская А.В. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 2001. 400 с.
2. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 3. Ингибиторная защита сталей азотсодержащими гетероциклическими органическими соединениями и неорганическими окислителями. Обзор. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 2. С. 1-23. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23.
3. Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Андреев Н.Н. Смесевые летучие ингибиторы коррозии черных металлов и универсальные препараты. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 2. С. 33-40. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-33-40.
4. Зибер М., Лоутнер С., Фасбендер Ф. Метод испытания и устройство для оценки эффективности летучих ингибиторов коррозии. *Коррозия: материалы, защита*. 2021. № 2. С. 41-48. DOI: 10.31044/1813-7016-2021-0-2-41-48.
5. Бахтерев В.В. Комплексный термический анализ брусита. *Уральский геофизический вестник*. 2018. №1(31). С. 15-23. DOI: 10.25698/UGV.2018.1.2.15.
6. Козлова Л.С., Сибилева С.Б., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (Обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2(35). С. 67-65. DOI: 10/18577/2071-9140-2015-0-2-67-75.
7. Бабак Н.А., Масленникова Л.Л., Сахарова А.С., Сурков В.Н. Разработка химических классификационных признаков минеральных отходов для утилизации. *Башкирский химический журнал*. 2020. Т. 27. №3. С. 116-122. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-116-122.
8. Аубакирова И.У. Использование осадка водоочистных сооружений при производстве строительных материалов. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2020. № 4(84). С. 32-37. DOI: 10.23968/2305-3488.2020.25.4.32-37.

Поступила в редакцию 12.03.2021

Принята к опубликованию 23.04.2021