

УДК 621.357(047.31)

**В. А. АШУЙКО, Н. Е. АКУЛИЧ,  
Н. П. ИВАНОВА, И. Н. КАНДИДАТОВА****ПОЛУЧЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ  
ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
МЕДНЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ***Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь*

Предложен способ вторичной переработки отработанных кислых электролитов меднения путем выделения из них окрашенных соединений меди(I) и меди(II). Судя по результатам исследования таких технико-физических свойств, как маслосмолемкость, водорастворимость, pH водной вытяжки, соединения меди(II) могут быть использованы в качестве пигментной части лакокрасочных материалов. Электрохимическим методом по изучению временной зависимости стационарного потенциала и потенциостатических анодных поляризационных кривых исследованы защитная способность грунтовочных лакокрасочных покрытий на основе полученных соединений, а также определены токи коррозии системы сталь — покрытие в среде хлорида натрия. Установлено, что пигментные композиции, содержащие ортофосфат меди(II), характеризуются высокими антикоррозионными свойствами.

A method to recycle wastes from the spent acidic copper electrolytes by the extraction of colored copper(I) and copper(II) compounds is offered and developed in this paper. Experimental data on a number of physical and technical properties of the compounds obtained such as oil absorption, water solubility and pH of the aqueous extract has shown the possibility to use copper(II) compounds as pigments for paintwork coatings. Protective properties of coatings containing the compounds obtained were revealed by electrochemical studies via time dependence of the stationary potential and potentiostatic polarization curves together with corrosion current in the steel — coating system in Nallmedia. It was established that the protective coatings based on pigment compositions containing  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  exhibit high resistance to corrosion.

*Ключевые слова:* отработанные электролиты меднения; пигмент; коррозионная стойкость; защитные покрытия.

*Keywords:* spent copper electrolytes; pigment; corrosion resistance; protective coatings.

Сегодня в Беларуси существует более 140 промышленных предприятий, на базе которых функционирует гальваническое производство [1]. Нанесение гальванических покрытий является способом защиты металлов от кор-

розии, а также позволяет повысить электропроводность, износостойкость и другие свойства готового изделия. Промышленные электролиты требуют замены вследствие их загрязнения. Слив отработанных электролитов после накопления в них продуктов, необратимо ухудшающих технологические параметры процесса гальванического осаждения, осуществляется на различных предприятиях с разной периодичностью (от нескольких раз в год до одного раза в пять лет). Отработанные электролиты являются высококонцентрированными растворами (содержание основных компонентов до 200–250 г/дм<sup>3</sup>) и представляют значительную угрозу для окружающей среды при их несанкционированном сливе вследствие вымывания при захоронении. Отработанные растворы гальванических производств характеризуются высокой концентрацией хромофорных ионов, поэтому целесообразным является исследование возможности получения из растворов окрашенных соединений, которые затем могут быть использованы при получении пигментов. Получение пигментных соединений из отработанных растворов электролитов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к методам очистки, согласно которым образующиеся осадки должны представлять собой конечный товарный продукт [2], либо могут быть использованы в качестве вторичного сырья для переработки на других предприятиях.

Для окрашивания металлических изделий, как правило, наносят несколько покрывных слоев, причем основную противокоррозионную функцию выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого в основном определяется природой компонентов лакокрасочного материала, в особенности пигментов и наполнителей [3].

Цель работы — разработать реагентный способ получения из отработанных электролитов меднения гальванического производства окрашенных соединений, изучить их технико-физические свойства, а также защитную способность покрытий на их основе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения меди(I и II) получали из отработанных растворов промышленных электролитов меднения ОАО «Минский тракторный завод».

Содержание ионов меди(II) в анализируемых растворах электролитов проводили комплексонометрическим методом (прямое титрование ЭДТА в присутствии индикатора мурексида).

Рентгеновские дифрактограммы для изучения фазового состава образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в диапазоне углов  $2\theta$  20–80°.

Для получения покрытий композиции грунтовки разбавляли растворителями в соответствии с экспериментом до рабочей вязкости 18–23 с по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре  $20,0 \pm 0,5$  °С, фильтровали через сетку № 02Н-01Н (ГОСТ 6613), наносили пневматическим

распылением на подготовленные пластинки с последующей сушкой при  $20,0 \pm 0,5$  °С при относительной влажности воздуха не более  $65 \pm 5$  %. Толщину покрытия измеряли портативным цифровым электромагнитным толщиномером Константа-K5 (АО «Константа», Россия).

Защитную способность полученных покрытий и токи коррозии системы сталь – покрытие с синтезированным пигментом исследовали электрохимическим методом путем определения временной зависимости стационарного потенциала и потенциостатических анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы «сталь – покрытие» проводили при температуре  $20 \pm 2$  °С в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Запись анодных поляризационных кривых в 3 % растворе NaCl проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора ПР–8 в потенциостатическом режиме. Экстраполяция линейных участков анодных поляризационных кривых до значения измеренного стационарного потенциала позволяла определить скорость коррозии. Скорость коррозии оценивали исходя из весового  $K_m$  и глубинного П показателей [4]. Весовой показатель коррозии  $K_m$  показывает изменение массы образца на единицу поверхности в единицу времени. Глубинный показатель коррозии П связан с объемом разрушившегося металла и характеризует глубину проникновения коррозионного разрушения в течение определенного времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выделения оксида меди(І) и ацетата меди(ІІ) из отработанных медьсодержащих электролитов вначале получали гидроксид меди(ІІ) двухступенчатым методом. При температуре около 20 °С к 50 см<sup>3</sup> раствора медленно приливали разбавленный раствор гидроксида натрия (58–64 г/дм<sup>3</sup>) до осаждения ионов меди(ІІ) в виде гидроксосульфата меди(ІІ) яблочно-зеленого цвета. После этого раствору давали отстояться, а затем осадок промывали методом декантации до отрицательной реакции на сульфат-ионы в пробе. К отмытому осадку приливали концентрированный раствор гидроксида натрия (225–240 г/дм<sup>3</sup>) при постоянном перемешивании до изменения яблочно-зеленого цвета осадка на небесно-голубой, что соответствует переходу гидроксосульфата меди(ІІ) в гидроксид меди(ІІ).

К одной части полученной взвеси, нагретой до температуры 45 °С, при перемешивании добавляли небольшими порциями взятый в двукратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству 40 % раствор формальдегида. В результате образовывались ярко-красные кристаллы оксида меди(І), которые в течение 30 мин созревали. По истечении времени созревания кристаллы оксида меди(І) промывали теплой водой, отфильтровывали и высушивали при 60 °С. Полученный оксид меди(І) измельчали и просеивали на сите с размером пор менее 0,2 мм.

Из второй части взвеси получали ацетат меди(II). После отстаивания осадок гидроксида меди(II) промывали методом декантации до отрицательной реакции на сульфат-ионы. Осадок гидроксида меди(II) отфильтровывали, переносили в колбу и обрабатывали ледяной уксусной кислотой до полного растворения осадка. Полученный раствор выпаривали и получали кристаллы ацетата меди(II) зеленого цвета, которые затем измельчали, просеивали на сите с размером пор менее 0,2 мм и использовали в процессе получения лакокрасочных материалов.

Основной карбонат меди(II) получали по реакции совместного гидролиза. Отработанный кислый электролит меднения предварительно нейтрализовывали насыщенным раствором карбоната натрия до значения pH 6–7 при постоянном интенсивном перемешивании. В точке нейтрализации наблюдали прекращение выделения углекислого газа, образующегося при гидролизе карбоната натрия, который в кислой среде протекал до конца, и едва заметное помутнение раствора, которое свидетельствовало о начале образования малорастворимого гидрокарбоната меди(II). Далее раствор нагревали до кипения, небольшими порциями при постоянном перемешивании вносили рассчитанное исходя из определенного ранее содержания ионов меди(II) количество карбоната натрия и кипятили в течение 10 мин. Полученный осадок гидрокарбоната меди(II) промывали декантацией до отрицательной реакции на сульфат-ионы в промывной воде. После фильтрования и высушивания при температуре 80–90 °C осадок измельчали и просеивали на сите с размером пор менее 0,2 мм.

Пигменты на основе фосфата меди(II) получали осаждением ионов меди(II) фосфат-ионами с предварительной нейтрализацией кислых растворов меднения насыщенным раствором карбоната натрия до pH ~6. В качестве осадителя использовали насыщенные растворы ортофосфата натрия, гидроортофосфата натрия, а также отработанный раствор химического обезжиривания состава (г/дм<sup>3</sup>): гидроксид натрия NaOH – 6; карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30; ортофосфат натрия Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 30. Полученные осадки промывали декантацией, отфильтровывали, сушили при температуре 105 °C и измельчали. Высушенные осадки были плотными, мелкодисперсными, сине-голубого цвета. Судя по результатам рентгенофазового анализа образцы были неоднородными и представляли собой смесь фосфатов меди(II), в которой основной фазой был ортофосфат меди Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [5].

Определено, что маслосмолность синтезированных соединений находится в диапазоне 23,6–52,6 г/100 г. В ряду выделенных из электролитов труднорастворимых соединений ацетат меди(II) имеет достаточно высокую растворимость, что не является хорошим показателем для пигмента, однако для антикоррозионных пигментов допускается применение соединений с высокой водорастворимостью, если это положительно влияет на защитные свойства покрытий [6].

Найдено, что в композициях пигментов содержатся частицы размером от 0,05 до 50 мкм, преобладающей фракцией во всех случаях являются частицы размером 10–20 мкм.

Показано, что водные вытяжки исследуемых соединений имеют нейтральную среду, поэтому использование выделенных продуктов не должно усугублять коррозионные процессы на границе металл – полимерное покрытие. Таким образом, по своим технико-физическим свойствам все синтезированные окрашенные соединения удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пигментам.

Расчет рецептур грунтовок осуществляли с учетом маслосемкостей таким образом, чтобы степень пигментирования всех лакокрасочных составов, а следовательно, и структура покрытия, были приблизительно одинаковыми. Соблюдение этих условий позволило оценить влияние природы используемого пигмента на защитные свойства покрытия. Укрывистость всех лакокрасочных композиций составляла менее  $100 \text{ г/м}^2$ , что свидетельствует о небольшом расходе грунтовки на однослойное покрытие.

Электрохимическим методом были изучены антикоррозионные свойства полученных окрашенных соединений. Объектами исследований являлись пластинки из углеродистой стали 08кп (толщиной 0,8–1,0 мм размером  $15 \times 70 \text{ мм}$ ) с нанесенным с двух сторон однослойным лакокрасочным покрытием толщиной от 20 до 25 мкм, содержащим полученные пигменты. На рис. 1 приведены анодные поляризационные кривые, отражающие поведение в 3 % растворе NaCl стального электрода с однослойным грунтовочным покрытием, содержащим в качестве пигментов ацетат меди(II) (кривая 1), оксид меди(I) (кривая 2) и гидрокарбонат меди(II) (кривая 3).

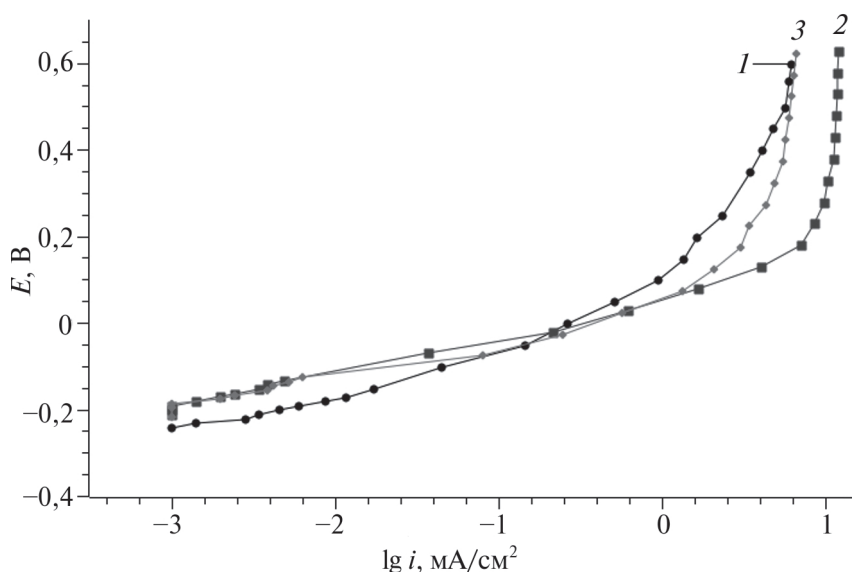


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, отражающие поведение в 3 % растворе NaCl электрода с однослойным покрытием, включающим: 1 — ацетат меди(II); 2 — оксид меди(I); 3 — гидрокарбонат меди(II)

По величине плотности тока коррозии можно оценить антикоррозионные свойства грунтовок с разными пигментами, которые зависят от природы компонентов лакокрасочного материала, в особенности пигментов и наполнителей [3, 7, 8]. Коррозионные показатели исследуемых образцов, а также толщины покрытий приведены в таблице.

**Коррозионные показатели стали с однослойным грунтовочным покрытием**

Образец	Толщина покрытия $\delta$ , мкм	Ток коррозии $i$ , мкА/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии	
			Весовой показатель $K_m$ , мг/м <sup>2</sup> ·ч	Глубинный показатель $P$ , мкм/год
Cu <sub>2</sub> O	22–24	1,440	1,5	1,67
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	24–25	0,310	0,325	0,364
(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20–22	0,030	0,0318	0,0354
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21–23	0,018	0,0185	0,0206
Сталь	—	5,623	59,00	65,00

Как видно из таблицы, наиболее высокое значение тока коррозии характерно для стали с грунтовочным покрытием на основе оксида меди(І), что свидетельствует о наименьшей защитной способности покрытия в этом случае. В то же время гидрокарбонат меди(ІІ) обеспечивает хорошую защитную способность, поскольку плотность тока коррозии для однослойных покрытий с гидрокарбонатом меди(ІІ) в качестве пигмента наименьшая (0,031 мкА/см<sup>2</sup>).

Количественно действие пигментов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым  $K_m$  и глубинным  $P$  показателями [4], которые представлены в таблице в сравнении с аналогичными характеристиками стали в среде раствора хлорида натрия в отсутствие лакокрасочного покрытия. Максимальная эффективность ингибирования, судя по минимальному току коррозии стальных образцов с однослойным грунтовочным покрытием в растворе хлорида натрия, отмечена для образца, содержащего фосфат меди(ІІ), который благодаря своей высокой комплексообразующей способности является хорошим анодным ингибитором коррозии. Механизм противокоррозионного действия фосфата меди(ІІ), входящего в состав пигмента, включает диссоциацию фосфата под действием влаги, проникающей в лакокрасочное покрытие, с образованием комплексного аниона  $[Cu_3(PO_4)_2(OH)_2 \cdot (H_2O)_2]^{2-}$ , который связывается с ионами железа на анодных участках с образованием стабильных соединений, являющихся комплексными ингибиторами коррозии  $Fe[Cu_3(PO_4)_2(OH)_2 \cdot (H_2O)_2]$  [3].

По значению глубинного показателя коррозии проведена оценка защитной способности покрытий по десятибалльной шкале [4]. Согласно представленной классификации [4] покрытие, содержащее полученный из отработанных

электролитов меднения ортофосфат меди(II), имеет балл стойкости 4 и относится к стойким покрытиям.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ переработки отработанных промышленных электролитов меднения ОАО «Минский тракторный завод» с получением оксида меди(I), ацетата, гидрокарбоната и ортофосфата меди(II). Показано, что ацетат, гидрокарбонат и ортофосфат меди(II), синтезированные из отработанных электролитов меднения, по своим технико-физическим свойствам (маслоемкость, водорастворимость, pH водной вытяжки) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к антикоррозионным пигментам, причем наиболее благоприятными свойствами для использования в качестве антикоррозионного пигмента обладает ортофосфат меди(II). Именно этот пигмент обеспечивает наилучшие антикоррозионные свойства, что было подтверждено результатами измерения тока коррозии стального электрода с грунтовочным покрытием на основе синтезированного пигмента в 3 % растворе хлорида натрия.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Марицун В. Н., Залыгина О. С. Экологические вопросы организации гальванического производства // Экология на предприятии. 2014. № 8. С. 34–49.
2. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М. : Глобус, 1998.
3. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калининская Т. В. Антикоррозионные грунтовки. СПб. : НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006.
4. Иванова Н. П., Жарский И. М. Коррозия и защита металлов : лаб. практикум. Минск : БГТУ, 2007.
5. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-070-0494.
6. Дринберг А. С., Калининская Т. В., Ицко Э. Ф. Неорганические пигменты, производство и перспективы // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2007. № 12. С. 20–28.
7. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными материалами. М. : Химия, 1987.
8. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л. : Химия, 1987.

Поступила в редакцию 19.02.2016