

## Очистка и переработка отходов

УДК 620.197.3:667.63

### Защитные покрытия с использованием вторичного сырья для агрессивных сред

Старчак В.Г., Сизая О.И., Бойко Л.И., Курмакова И.И.,  
Костенко И.А., Стремецкий А.В.

Черниговский технологический институт

Представлены результаты исследований по выбору ингибирующих добавок для повышения эффективности защитных покрытий на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных отходами производства. Интерпретация противокоррозионной активности ингибированных лакокрасочных покрытий дана в рамках частных эффектов ингибирования: блокировочного, энергетического и активационного.

**Ключевые слова:** ингибирующие добавки, эпоксидные олигомеры, отходы производства.

Представлено результати досліджень по вибору інгібуючих добавок для підвищення ефективності захисних покриттів на основі епоксидних олігомерів, модифікованих відходами виробництва. Інтерпретацію протикорозійної активності інгібованих лакофарбових покриттів дано в рамках частинних ефектів інгібування: блокуючого, енергетичного та активаційного.

**Ключові слова:** інгібуючі добавки, епоксидні олігомери, відходи виробництва.

В общей структуре средств защиты от коррозии максимальный удельный вклад (около 70 %) имеют лакокрасочные защитные покрытия. Однако, для большинства из них используется дорогостоящее сырье, что значительно удорожает покрытие и не всегда обеспечивает достаточно высокий защитный эффект в агрессивных средах, а следовательно, и эффективную охрану окружающей среды от загрязнения продуктами коррозии [1-5].

Цель настоящей работы — выбор оптимальной ингибирующей добавки (ИД) для повышения эффективности противокоррозионного действия защитных покрытий (ЗП) на основе эпоксидных олигомеров (ЭО), модифицированных отходами производства РГХП "Азот" (масла ПОД-МП), ЧПО "Химволокно" (кубовый отход первой дистилляции цеха регенерации  $\epsilon$ -капролактама — К), ЗКХЗ (каменноугольная смола — КУС).

Состав и строение ингибиторов (рис.1) доказаны на основе ИК-спектров, тонкослойной хроматографии, данные элементного ана-

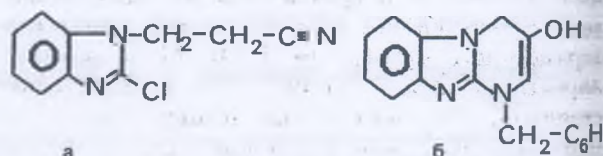


Рис.1. Ингибиторы: а — Ин1; б — Ин2.

лиза соответствовали расчетным. Противокоррозионную активность ингибированных защитных покрытий изучали электрохимическим методом (потенциостат П-5827М).

Поляризационные кривые (20 мВ/мин) сняты в растворе HCl концентрацией 0.1–1.0 моль/л от стационарного потенциала в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством на электроде ( $s = 0.8 \text{ см}^2$ ) из стали 20. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на стандартный водородный электрод. Вспомогательный электрод платиновый. Температура — 293–333 К.



Кроме этого, проводили аналитические определения продуктов коррозии с помощью электронного устройства-датчика. Противокоррозионную активность характеризовали результирующим коэффициентом  $\gamma = \gamma_c \gamma_x$  (здесь  $\gamma_c, \gamma_x$  — коэффициенты ингибирования электрохимической и химической коррозии), а также частными (парциальными) вкладами в суммарный  $\gamma$ :

$$\gamma = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4,$$

где  $\gamma_1, \gamma_2$  — активационные,  $\gamma_3, \gamma_4$  — блокировочный и энергетический коэффициенты [6–10].

Маловероятные данные отбрасывали с учетом Q-критерия. Стандартная ошибка при числе измерений  $n = 6, t = 2.75$ , при доверительной вероятности 0.95 равна  $\pm (5-10) \%$  [11]. Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1, 2, рис.2.

Поляризационные кривые имеют два наклона (тафелевы константы  $v_a - 0.07$  и  $0.20$  В,  $v_k - 0.10$  и  $0.20-0.25$  В), что указывает на изменение механизма электрохимических реакций. Эффективность ингибирования стали 20 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л (без ЗП) у Ин2 выше, чем у Ин1 (см. табл.1). Однако в составе ИЗП ингибирующая способность Ин1 значительно превышает защитный эффект покрытия с Ин2 (см. табл.2)

Защитное покрытие I (без ИД) лишь в 2.1–2.2 повышает коррозионную стойкость стали. Добавка 5 % (мас.) К + МП в качестве ИД повышает эффективность защиты стали ИЗП в 40–1000 раз. Добавка 2.5 % (мас.) МП + Ин1 в составе ИЗП I' увеличивает суммарный коэффициент защиты более чем на 5 по-

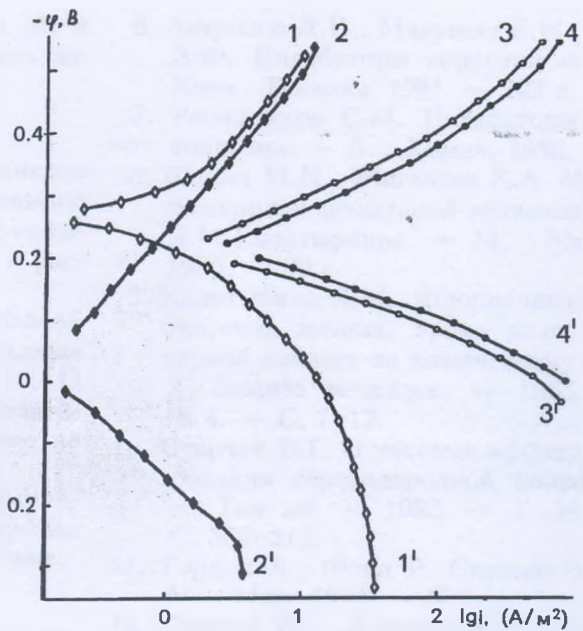


Рис.2. Поляризационные катодные (1–4) и анодные (1'–4') кривые на стали 20 с защитными покрытиями в растворе HCl концентрацией 1 моль/л: 1, 1' — ИЗП I"; 2, 2' — ИЗП I; 3, 3' — ЗП I; 4, 4' — без ЗП.

рядков. Добавка 2.5 % (мас.) МП + Ин2 обеспечивает эффективность защиты ИЗП I" на уровне покрытия II (с 5 % (мас.) К + МП) Ингибированные ЗП I' — преимущественно блокировочно-энергетического действия, а у I" и II преобладает блокировочный механизм защиты (см. табл.2)

Обращают на себя внимание результаты по испытанию ИЗП при катодной защите:  $\beta_3$  возрастает в 1.6 и 3.2; 1.3 и  $2 \cdot 10^4$  раз соответственно для ЗП I и I"; II и I' по сравнению с образцами без покрытия, что коррелирует с

Таблица 1. Коэффициенты ингибирования стали 20 в в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л ( $v_a = 0.07, v_k = 0.15$  В)

Ингибитор	$\gamma_c$	$\gamma_x$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\beta_3 \cdot 10^{-6}$	$\beta_{кп} \cdot 10^{-6}$	$R_n \cdot 10^3, \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$
Ин 1	7.9	10000	$7.9 \cdot 10^4$	12.5	2.2	898	3.2	340	39	116.3
Ин 2	15.9	248750	$3.96 \cdot 10^6$	35.5	3.1	6663	5.4	7900	500	234.2

Примечание.  $\beta_3$  — коэффициент катодно-ингибиторной защиты;  $\beta_3 = i_c/j'$ ;  $\beta_{кп}$  — коэффициент катодной защиты;  $\beta_{кп} = i_c'/j'$  (здесь  $i_c, i_c'$  — плотность тока при  $\phi_c$ ;  $j'$  — при  $\phi_k = -0.71$  В; штрих — с Ин).

Таблица 2. Коэффициенты торможения коррозии стали 20 с ингибированным защитным покрытием (ИЗП) на основе ЭО : КУС = 1 : 1 в растворе HCl концентрацией 1 моль/л

ИЗП	$\gamma_c$	$\gamma_x$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\beta_3$	$\beta_{кп}$	$R_n \cdot 10^3, \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$
I	1.4	1.6	2.2	1.2	1.4	1.3	1.0	$2.0 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^7$	24.7
	1.5	1.4	2.1	1.2	1.2	1.2	1.2	$2.0 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^7$	1.8
II	6.3	12.9	81.3	3.0	1.8	9.4	1.6	$1.67 \cdot 10^8$	$2.6 \cdot 10^7$	107.5
	25.2	87	2192.4	4.9	2.4	18.6	10.0	$1.67 \cdot 10^8$	$2.6 \cdot 10^7$	30.4
I'	43.6	20000	$8.72 \cdot 10^5$	62.0	0.5	81.6	86.2	$2.5 \cdot 10^{11}$	$5.7 \cdot 10^9$	747.8
	306.3	4375	$1.34 \cdot 10^6$	21.7	6.3	113.7	86.2	$2.5 \cdot 10^{11}$	$5.7 \cdot 10^9$	369.2
II'	11.0	3.2	35.2	2.1	8.9	2.7	0.7	$4.0 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^6$	187.8
	48.5	49.9	2376.5	4.1	8.6	61.2	1.1	$4.0 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^6$	58.5

данными работ [12–14]. С понижением pH и повышением температуры эффективность защиты заметно возрастает.

### Выводы

1. Модификация эпоксидных олигомеров отходом КУС обеспечивает 50 %-ю экономию дорогостоящего сырья и в 2.1–2.2 раза повышает эффективность защиты стали 20 в растворе HCl концентрацией 0.1 моль/л.

2. Оптимальной ингибирующей добавкой для защитных покрытий на основе эпоксидных олигомеров модифицированных КУС (1 : 1) является Ин1 + П: защитный эффект ингибированного покрытия возрастает более чем на 5 порядков.

3. Максимальный частный вклад в суммарный коэффициент защиты стали от коррозии вносят эффекты блокировки и энергетические.

### Список литературы

1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. — Л. : Химия, 1981. — 350 с.
2. Черная В.И., Михальков С.Я., Лукашенко И.Г. Использование отходов химических предприятий и производства лакокрасочных покрытий. — Чернигов: ВСНТО, 1986. — 67 с.
3. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. — М. : Химия, 1980. — 200 с.
4. Лебедев В.П., Кальма Р.Э., Авраменко В.Л. Справочник по противокоррозионным покрытиям. — Харьков : Прапор, 1988. — 231 с.
5. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. Каталог. — Черкассы : НИИГЭхим, 1985. — 44 с.
6. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — Киев Тэхника, 1981. — 183 с.
7. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. — Л. : Химия, 1986. — 144 с.
8. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под ред. Я.М.Колотыркина. — М. : Металлургия, 1986. — 80 с.
9. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму // Защита металлов. — 1965. — Т. 1, № 4. С. 7–12.
10. Старчак В.Г. О частных эффектах ингибирования сероводородной коррозии стали // Там же. — 1992. — Т. 28, № 3. — С. 509–512.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М. : Мир, 1976. — 571 с.
12. Старчак В.Г., Ключин А.Н. Опыт внедрения защитных покрытий в ПО "Оренбургдобыча" // Технология нанесения противокоррозионных покрытий и обработки металлов. — Челябинск. ЧНТО, 1985. — 76 с.
13. Прогрессивные материалы, технологические процессы и оборудование защиты металлов от коррозии / Под ред. О.Н.Романова. — Киев: Наук. думка, 1990. — 140 с.
14. Защитные ингибированные покрытия для повышения выносливости стали в H<sub>2</sub>S-средах / В.Г. Старчак, Ю.И.Бабей, Л.И. Медведева и др. // Коррозия металлов под напряжением и методы защиты. — Львов. ФМИ АН УССР, 1989. — С. 363.

Поступила в редакцию 05.05.97

## Sheetings with Using of the Secondary Raw Materials for an Aggressive Mediums

*Starchak V.G., Sizaja O.I., Boyko L.I.,  
Kurmakova I.N., Kostenko I.A., Stremetsky A.V.*

*Chernigov Technological Institute*

The results of research of choice of inhibiting additions for efficiency of sheetings on a basis of epoxide oligomers, modified by waste products are submitted. The interpretation of anticorrosive activity of inhibiting paint coat is given within the framework of the partial inhibitor effects: blocking, energetic and activatic.

**Key words:** inhibiting additions, epoxide oligomers, waste products.

Received May 5, 1997