



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

NARODOWE
CENTRUM
NAUKI



Zachodniopomorski
Uniwersytet
Technologiczny
w Szczecinie

Projekt finansowany ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia NCBR i NCN "TANGO" pt. **"Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych"** umowa nr TANGO1/266477/NCBR/2015 z 11-06-2015

Projekt realizowany w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie w latach 01-07-2015 – 30-06-2018

kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil – ITChNiŚ ZUT

Na dzień dzisiejszy korozja jest jednym z największych problemów światowej gospodarki. W wielu przypadkach zamiast przeciwdziałać temu zjawisku, wciąż usuwane są jedynie jego skutki, co powoduje coraz większe roczne straty budżetowe w wielu krajach. Według dostępnych danych z marca 2016 r. opublikowanych w raporcie NACE International szacowane całkowite koszty korozji mogą sięgnąć nawet 2,5 bln dolarów, co jest równoważnością 3,4% światowego PKB z 2013 r. Przy aktualnym stanie techniki można jednak oszczędzić od 15% do nawet 35% tych kosztów, co daje od 375 mld do 875 mld dolarów.

Ochrona materiałów przed korozją to szerokie zagadnienie, które wciąż jest badane, a techniki związane z praktykami antykorozyjnymi są stale doskonalone. Biorąc pod uwagę fakt, iż korozja jest zjawiskiem naturalnym i nie da się go całkowicie wyeliminować, to ochrona antykorozyjna polega na maksymalnym ograniczeniu skutków niszczenia materiałów w wyniku tego procesu. Można obniżyć jej ryzyko już na etapie projektowania oraz budowy instalacji, stosując wyselekcjonowane materiały, które będą bardziej odporne na korozję. Niestety, nie zawsze jest to możliwe, a najczęściej wykorzystywane w konstrukcjach materiały, takie jak żelazo, aluminium, cynk czy magnez, są podatne na niszczenie pod jej wpływem. Korozji ulegają również inne materiały, takie jak tworzywa sztuczne czy ceramika. Można jednak spowolnić ten proces, stosując organiczne powłoki ochronne zawierające pigmenty antykorozyjne.

Powłoka może chronić podłoże przed korozją na trzy sposoby: poprzez mechanizm barierowy, pasywację lub ochronę protektorową. Dodatek pigmentów antykorozyjnych pozytywnie wpływa na wzrost inhibicji korozji zastosowanej powłoki. Dotychczas wykorzystywane pigmenty antykorozyjne zawierały chromiany(VI) baru, cynku, strontu oraz ołów, używany głównie w postaci proszkowej, a także mieszanych tlenków ołowiu. Aktualnie zastępuje się je mniej szkodliwymi substancjami, najczęściej nieorganicznymi o strukturze krystalicznej. Jednym z najpopularniejszych i najstarszych pigmentów antykorozyjnych bardziej przyjaznych środowisku niż wcześniej wspomniane jest fosforan(V) cynku, którego toksyczność jest kilkukrotnie niższa niż chromianów(VI). Dane z 2008 roku mówią, iż roczna produkcja pigmentów cynkowych w Unii Europejskiej to 22 tysiące ton. Jednak według europejskiego rozporządzenia CLP $Zn_3(PO_4)_2$ został zaklasyfikowany jako substancja niebezpieczna i oznaczony symbolami H400 (Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne) oraz H411 (Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki). Spowodowało to wzrost zainteresowania pigmentami o obniżonej zawartości lub zupełnie

pozbawionymi cynku. Aktualnie prowadzi się wiele badań, które mają na celu opracowanie nowych pigmentów antykorozyjnych, które byłyby co najmniej tak efektywne jak chromian(VI) i fosforan(V) cynku, a zarazem nietoksyczne dla środowiska i zdrowia człowieka. Zaczęto całkowicie lub częściowo zastępować jony cynku innymi jonami, np. magnezu, wapnia, glinu, a nawet sodu oraz wprowadzać do układu inne związki, takie jak borany, molibdeniany czy fosfomolibdeniany tych pierwiastków. Ponadto pożąda się aby takie pigmenty mogły być wprowadzane zarówno do farb wodorozcieńczalnych jak i układów rozpuszczalnikowych zawierających spoiwa epoksydowe, alkidowe, poliuretanowe, chlorokauczukowe, poliwinylowe, akrylowe, z poli(octanu winylu) oraz aby farby przygotowane z ich udziałem były trwałe/stabilne w czasie magazynowania.

Wiodący producenci pigmentów na bazie fosforanu(V) cynku tacy jak Heubach (Niemcy), Nubiola (Hiszpania), SNCZ (Francja) czy Halox (USA) trafnie rozpoznając trendy rynkowe posiadają już w swojej ofercie wyroby bezcynkowe. Jedynym producentem pigmentów antykorozyjnych w Polsce jest firma Ecor Sp. J. w Chrzanowie: pigmenty Nan-2 i Nan-4.

Przeprowadzona analiza rynku wskazała na skumulowany, roczny wskaźnik wzrostu rynku inhibitorów korozji CAGR na poziomie 4,5% od roku 2014 do roku 2020. W roku 2013 wielkość opisywanego rynku wynosiła ok. 4,7 mln ton przy przewidywanym wzroście do ok. 6,3 mln ton w roku 2020. Rynek inhibitorów korozji pod względem przychodów wyceniono w 2013 r. na 5 460,1 mln USD, a oczekuje się wzrostu do 7 553,6 mln USD w roku 2020, z rocznym tempem wzrostu na poziomie 4,8% od 2014 do 2020 r.

Firma MarketsandMarkets opublikowała raport na temat rynku farb antykorozyjnych w latach 2014-2019. Wynika z niego, że produkty antykorozyjne będą się bardzo dobrze sprzedawać, głównie za sprawą zapotrzebowania ze strony przemysłu energetycznego, transportu i infrastruktury. Największym konsumentem tego typu powłok ma być tradycyjnie sektor morski. Zgodnie z przewidywaniami analityków MarketsandMarkets rynek powłok antykorozyjnych w latach 2014-2019 będzie się rozwijał w tempie 4,5% rocznie. W roku 2019 osiągnie już wartość 26 583 mln USD.

Według Firmy MarketsandMarkets do 2019 roku wciąż najczęściej stosowanymi farbami antykorozyjnymi będą farby epoksydowe, które swoimi właściwościami najlepiej wpisują się w zastosowania związane z przemysłem morskim i przybrzeżnym. Stopniowo jednak tracą one na popularności na rzecz farb akrylowych, które nie wymagają organicznych rozpuszczalników i są przyjaźniejsze środowisku. Sporym wzięciem będą się również cieszyć poliuretany.

Według analityków Frost & Sullivan najbardziej popularnymi farbami okrętowymi będą epoksydowe powłoki antykorozyjne, akrylowe farby przeciwpiorostowe i powłoki typu „foul-release”, uwalniające środek biobójczy stopniowo. Stosuje się je coraz chętniej, bo zapobiegają przyczepianiu się skorupiaków i alg do kadłuba okrętu i pozwalają zużywać mniej paliwa oraz emitować mniejsze ilości zanieczyszczeń do atmosfery.

Zaznacza się iż wytwórcy farb pamiętać muszą o dobrze znanych im wyzwaniach – rosnących cenach surowców (zwłaszcza bieli tytanowej) i surowych ograniczeniach proekologicznych wymuszających minimalną zawartość LZO oraz bezpieczne dla środowiska morskiego biocydy.

Geneza projektu:

Zespół pracowników Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska oraz Instytutu Polimerów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie podjął się stworzenia nietoksycznych pigmentów fosforanowych do farb antykorozyjnych, które mogłyby być w

przyszłości wprowadzone do produkcji i wykorzystane jako składniki w otrzymywaniu szerokiego wachlarza powłok malarskich i mas szpachlowych.

Podstawą do ubiegania się o finansowanie wniosku pt: „Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych” będącego wspólnym przedsięwzięciem NCBR i NCN „TANGO” w ramach konkursu TANGO1 było przeprowadzenie badań podstawowych w projekcie wcześniejszym, w wyniku którego uzyskano np.: nowe produkty o właściwościach aplikacyjnych. W naszym przypadku był to projekt bazowy finansowany przez NCN pt: „Badania procesu otrzymywania specjalnych pigmentów fosforanowych” (N N209 759 640) realizowany w latach 2011-2014.

W ramach projektu bazowego otrzymano trzy grupy fosforanów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Zbadano antykorozyjne oddziaływanie roztworów zawierających wybrane fosforany oraz chlorek sodu, o pH obojętnym, na stal węglową. Skuteczność działania inhibitorów oceniono stosując metodę polaryzacji potencjodynamicznej. Porównano je do handlowych pigmentów antykorozyjnych: Rima-Cor ZFM (Gustaw Grolman GmbH, Germany), FC-M2, FAC i FWC (Złoty Stok Antykorozja, Złoty Stok). Otrzymane pigmenty zostały również zaaplikowane w spoiwach farb poliuretanowych, epoksydowych i alkidowych zawierających mieszaninę klasycznych napelniaczy i pigmentów oraz wybrany fosforanowy pigment antykorozyjny własny lub komercyjny. Według obowiązujących norm oceniono właściwości aplikacyjne farb (lepkość), a po nałożeniu na podłoże stalowe i utwardzeniu w temperaturze pokojowej zbadano cechy mechaniczne (twardość, adhezję do podłoża) oraz antykorozyjne powłok (poprzez ekspozycję w komorze solnej i metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w czasie zanurzenia w saturowanej powietrzem solance w czasie 2 500 h).

W 2015 roku uzyskano finansowanie z NCBR projektu pt: „Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych” w konkursie TANGO1 będącym wspólnym przedsięwzięciem NCBR i NCN „TANGO”. Realizacja projektu finansowanego w ramach konkursu TANGO1 przebiega w dwóch fazach: koncepcyjnej (faza K) i badawczo-rozwojowej (faza B+R). Pierwsza z nich zakłada stworzenie koncepcji wykorzystania gospodarczego uzyskanych wyników prac badawczych. W tej fazie konieczne jest pozyskanie partnera zainteresowanego wdrożeniem wyników i współfinansowaniem fazy badawczej (B+R) oraz przeprowadzenie analiz rynkowych diagnozujących zapotrzebowanie na rozwiązanie będące przedmiotem projektu. Faza badawcza (B+R) obejmuje realizację badań przemysłowych i/lub prac rozwojowych.

Realizacja projektu:

W ramach fazy K projektu opracowano koncepcję technologiczną otrzymywania fosforanów najlepszych pod względem właściwości antykorozyjnych w formie uproszczonego projektu procesowego, oszacowano koszty własne produkcji i sprzedaży tych pigmentów. Zbadano je, pod kątem efektywności inhibitowania korozji stali, metodą szumów elektrochemicznych w układzie trójelektrodowym. Wprowadzono je do układu farb poliuretanowych, które naniesiono na podłoże stalowe. Badania właściwości antykorozyjnych powłok z wybranymi pigmentami prowadzono w komorze solnej w czasie 1 440 h. Próbkę oceniano okresowo pod względem odwarstwienia wokół nacięcia oraz spęcherzenia powłoki poza nacięciem.

Stwierdzono, że wybrane własne bezcynkowe pigmenty fosforanowe (ZUT2/AACP, ZUT4/SAAP i ZUT6/SAAP) charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami ochronnymi niż, do niedawna produkowane fosforany FC-M2, FWC, FAC w ZTiF Złoty Stok (Polska), czy Heucophos CAPP, Heucophos SAPP (Heubach, Niemcy) oraz Novinox PAS (SNCZ, Francja). Bezcynekowe pigmenty fosforanowe stanowiące przedmiot zrealizowanych

badania mogą okazać się więc atrakcyjne ze względu na wykazaną zdolność inhibitowania korozji.

Opracowano koncepcję działania w celu zainteresowania podmiotu gospodarczego wykorzystaniem wyników projektu w praktyce w odniesieniu do produkcji nowych pigmentów fosforanowych i ich aplikacji w powłokach ochronnych oraz możliwością uczestniczenia w fazie B+R projektu TANGO 1.

Do współpracy wytypowano Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Zainteresowanie współpracą z GAZCh „Police” SA wynikało z szeregu czynników:

- ZCh „Police” S.A. są wieloletnim partnerem w projektach naukowo – badawczych realizowanych przez ZUT w Szczecinie,
- znajdująca się w zakładach instalacja, przy pomocy której wywarzano fluorokrzemian sodu, po niewielkich modyfikacjach znakomicie nadawałaby się do pilotażowej, małotonażowej produkcji pigmentów fosforanowych,
- część substratów do produkcji pigmentów fosforanowych jest wytwarzana lub wykorzystywana obecnie w zakładach (ekstrakcyjny kwas fosforowy, siarczan(VI) glinu)

Współpraca między GAZCh „Police” S.A. a ZUT w Szczecinie w ramach projektu TANGO mogłaby mieć dla zakładów w wymierne korzyści:

- zdobycie wiedzy i doświadczenia z obszaru związanego z fosforanowymi pigmentami antykorozyjnymi,
- rozszerzenie gamy produktów oferowanych przez zakłady,
- pozytywny wpływ na wizerunek firmy jako producenta wyrobów nietoksycznych (ekologicznych)

Dodatkowym atutem GAZCh „Police” S.A. jako przedsiębiorstwa wprowadzającego na rynek innowacyjne wyroby jest uznana marka i mocno rozwinięta sieć dystrybucji, a zwłaszcza kontaktów handlowych z potencjalnymi odbiorcami pigmentów antykorozyjnych (wytwórcy powłok malarskich), którzy obecnie są klientami Polic ze względu na zakup różnych gatunków bieli tytanowej.

W ramach fazy B+R projektu w dniu 30.05.2017 roku została podpisana z Grupą Azoty Zakładami Chemicznymi „Police” S.A. umowa (Umowa Nr 0038/2017/GRR/GZU-0) o współpracy i udziale finansowym Przedsiębiorstwa w kosztach realizacji fazy B+R projektu Tango1/266477/NCBR/2015 realizowanego w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie a będącym wspólnym przedsięwzięciem NCBR i NCN „Tango” pt. „Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych”.

Zgodnie z tą umową GAZCh „Police” S.A. dofinansowały koszty kwalifikowane fazy B+R projektu Tango1 w wysokości 15% kosztów kwalifikowanych fazy B+R.

Powyższa umowa obejmuje współpracę stron w zakresie:

- otrzymywania pigmentów fosforanowych w skali ¼ -technicznej na instalacji wybudowanej na terenie GAZCh Police S.A. z wykorzystaniem dostępnej aparatury i uzupełnionej przez ZUT,
- ewentualnej modyfikacji technologii,
- opracowania właściwego projektu procesowego,
- oceny właściwości fizykochemicznych i antykorozyjnych produktów,
- podejmowania działań na rzecz zwiększenia zainteresowania podmiotów gospodarczych aplikacją nowych pigmentów w wytwarzanych przez nich powłokach ochronnych przez wykorzystanie kontaktów z odbiorcami bieli tytanowej
- aplikacją pigmentów w organicznych powłokach ochronnych.

W dniu 21.07.2017 Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii

Środowiska ZUT w Szczecinie rozesłał zaproszenie do złożenia pisemnej oferty na wykonanie projektu wykonawczego instalacji otrzymywania pigmentów fosforanowych, która będzie zlokalizowana w GA Z.Ch. „POLICE” S.A. obejmującego branżę: technologiczno-mechanicznej, aparaturę kontrolno-pomiarową i automatyzację oraz elektryczną. W wyniku przeprowadzonej procedury wyłoniono wykonawcę projektu - PROJEKT TMM Biuro Inżyniersko-Projektowe, Szczecin.

Projekt został wykonany i objął między innymi:

- inwentaryzację obiektu, w którym będzie posadowiona projektowana instalacja, w zakresie niezbędnym dla projektu,
- inwentaryzację istniejących aparatów i urządzeń, które będą wykorzystane w projektowej instalacji oraz ich adaptację na potrzeby instalacji (wykonanie rysunków adaptacyjnych),
- dobór nowych urządzeń i aparatów wraz z przeprowadzeniem akcji ofertowej oraz wykonanie rysunków założeniowych nowych aparatów w zakresie niezbędnym do ich zamówienia i wykonania przez wskazanych producentów,
- wykonanie rysunków instalacyjno-montażowych posadowienia aparatów i urządzeń wraz z niezbędnym orurowaniem,
- zestawienia materiałowe oraz armatury wraz z ofertami cenowymi,
- wytyczne do wykonania i montażu aparatów, urządzeń oraz orurowania instalacji;
- wytyczne zabezpieczeń antykorozyjnych,
- projekt automatyki w zakresie niezbędnym do wykonania i eksploatacji projektowanej instalacji,
- projekt elektryczny w zakresie niezbędnym do wykonania i eksploatacji projektowanej instalacji,
- szacunkowe koszty realizacji przedsięwzięcia.

W dniu 07.12.2017 Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ZUT w Szczecinie rozesłał zaproszenie do złożenia pisemnej oferty na budowę instalacji pilotażowej otrzymywania nietoksycznych pigmentów fosforanowych do farb antykorozyjnych na terenie Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. na podstawie projektu wykonawczego opracowanego przez Projekt TMM, Szczecin.

W wyniku przeprowadzonej procedury za ofertę najkorzystniejszą została uznana oferta złożona przez Wykonawcę: Grano S. C., Gdynia. Z wyłonionym Wykonawcą, zostanie podpisana umowa na budowę wymienionej powyżej instalacji.

Równocześnie w fazie B+R projektu prowadzone są badania związane z:

- Dopracowaniem warunków procesowych otrzymywania wybranych modyfikowanych fosforanów(V) glinu o najlepszych właściwościach antykorozyjnych w kierunku uzyskania produktów o mniejszej średnicy cząstek i wąskim ich rozkładzie oraz poprawiających adhezję powłok do podłoża.
- Określeniem właściwości fizykochemicznych uzyskanych pigmentów
- Określeniem efektywności antykorozyjnej nowych modyfikowanych fosforanów(V) glinu metodą polaryzacji potencjodynamicznej oraz w komorze solnej w organicznych powłokach ochronnych.
- Porównaniem właściwości antykorozyjnych wytworzonych pigmentów z komercyjnymi stosowanymi w kraju przez producentów powłok ochronnych.