

Для получения ингибиторов коррозии металлов термообработанный шлак предварительно измельчается в шаровой мельнице. После чего совместно с дозируемыми количествами осадка из первой технологической линии и триполифосфатом натрия перемешивается в барабанном смесителе. Шихта, полученная из расчета на соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} = 1:1$, плавится при 1050-1100°C в ванной печи, после которой расплав закаливается между водоохлаждаемыми вальцами, измельчается в шаровой мельнице и затаривается. Следует отметить, что разработанные технологические схемы достаточно просты и могут быть осуществлены с использованием имеющегося оборудования фосфорных заводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекенова Г. Б., Кубекова Ш. Н., Джусипбеков У. Ж., Жакитова Г. У., Тапалова А. С. Переработка фосфорсодержащих отходов на антикоррозионные и антифрикционные материалы // Тезисы докладов на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. М., 1998. С. 238.
2. Жакитова Г. У., Тапалова А. С., Бекенова Г. Б., Джусипбеков У. Ж., Елеманов Б. Д. Новые высокоэффективные ингибиторы коррозии металлов в водных средах // Тезисы докладов Международной конференции «Долговечность и защита конструкций от коррозии». М., 1999. С. 525-529.
3. Фишбейн О. Ю., Капралова В. И., Джусипбеков У. Ж., Ахметов Т. З., Бекенова Г. Б. Новая технология переработки фосфорных шламов на ингибиторы коррозии металлов в водных средах // Экология и технологическое общество / Сб. науч. тр. Егорьевск, 1999. С. 103-109.

Виктория Игоревна КАПРАЛОВА —
старший научный сотрудник
лаборатории фосфорных удобрений
Института химических наук им.
А. Б. Бектурова (г. Алматы),
кандидат химических наук

УДК 546.186+620.193.15

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

АННОТАЦИЯ. Исследованы растворимость и антикоррозионные свойства поли- и силикополифосфатов натрия, цинка и марганца. Установлено, что ингибирующие свойства полимерных фосфатов и механизм их действия зависят от состава и структуры.

The solubility and anticorrosion properties of the poly- and silicopolyphosphates of sodium, zink and manganum has been studied. It has been established that inhibit properties and mechanism of protective action of the polyphosphate depend upon their composition and structure.

В мировой практике накоплен достаточный опыт использования полимерных фосфатов для защиты от внутренней коррозии систем коммунально-бытового водоснабжения (1,2), проблема которой является весьма актуальной и с каждым годом приобретает все более острый характер, поскольку данные сооружения являются морально не стареющими конструкциями и срок их службы определяется в основном

сохранностью уложенного в землю металла. Однако из обширного класса неорганических фосфатов в водоподготовке используют в основном фосфаты натрия, и то лишь их отдельные представители, такие как ди-, три-, гексаметафосфат, а также различные стеклообразные полифосфаты, сведения о составе которых в научно-технической литературе, как правило, отсутствуют.

Отсутствие зависимости между составом названных фосфатов и их ингибирующими свойствами приводит к необходимости проведения исследований и отработки режимов антикоррозионной обработки воды для каждого конкретного объекта, что практически нереально в условиях эксплуатации водоводов. К тому же, фосфаты натрия в области концентраций, предусмотренных санитарно-гигиеническими нормативами, способны вызывать развитие локальной коррозии металла, что ограничивает их использование в системах питьевого водоснабжения.

Этого недостатка лишены полимерные фосфаты щелочноземельных металлов и d-элементов, которые, тем не менее, не получили широкого практического применения вследствие их низкой растворимости в воде. Известно, что введение в состав названных полифосфатов оксидов щелочных металлов, а также диоксида кремния, повышает их растворимость, что и было взято нами за основу при создании нового класса эффективных водорастворимых ингибиторов коррозии металлов с широким диапазоном защитного действия. Можно предположить, что сочетание в фосфатной структуре силикатной составляющей, а также катионов различных элементов вызовет появление синергетического эффекта, тем самым существенно повысив ингибирующие свойства этих соединений.

Так, исследование ингибирующей способности силикополифосфатов натрия показало, что они обладают большим защитным действием по сравнению с бескремниевыми фосфатами того же состава. Кроме того, в отличие от последних, для них практически отсутствует область концентраций, вызывающих локальную коррозию и увеличивающих скорость общей коррозии металла (рисунок). Было установлено, что наибольшим ингибирующим действием обладают силикополифосфаты натрия с $R = 1$. При этом степень защитного действия для них зависит не только от концентрации фосфата в растворе, но и содержания в нем SiO_2 . Наиболее заметное влияние последнего отмечается в области концентраций до $50 \text{ мг } \text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$. При этом максимальной степенью защиты обладает силикополифосфат натрия, содержащий 8 мол. % SiO_2 . Необходимо отметить, что наряду с высоким ингибирующим действием силикополифосфатов по сравнению с фосфатами, не содержащими кремния, масса продуктов коррозии, образующихся на металлической поверхности в их растворах, в области концентраций $2\text{-}30 \text{ мг } \text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ в 2-3 раза меньше массы продуктов коррозии, сформировавшихся на поверхности металла в растворах бескремниевых фосфатов.

Оси абсцисс — концентрация P_2O_5 в растворе (мг/л). Оси ординат — скорость коррозии ($\text{мг/см}^2\text{сут}$). Обозначения кривых: состав фосфатов (R): 1 — $0,8 \text{ NaPO}_3$, 2 — $1,04 \text{ NaPO}_3$, 3 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 4 — $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-}4 \text{ мол. \% } \text{SiO}_2$, 5 — $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-}8 \text{ мол. \% } \text{SiO}_2$, 6 — $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-}12 \text{ мол. \% } \text{SiO}_2$.

Этот важный факт не только свидетельствует об образовании качественно нового защитного слоя на металле, но и означает, что использование силикополифосфатов натрия для обработки воды в целях защиты внутренней поверхности стенок питьевых водоводов от коррозии существенно снизит обрастание последних коррозионными отложениями и, тем самым, будет способствовать улучшению условий их эксплуатации.

Исследование ингибирующих свойств силикополифосфатов натрия при повышенных температурах ($45^\circ\text{-}70^\circ\text{C}$) показало, что влияние состава фосфата на его ингибирующие свойства здесь проявляется в меньшей степени. Однако и в этом случае силикополифосфат обладает большим защитным действием, чем бескремниевые фосфаты натрия.

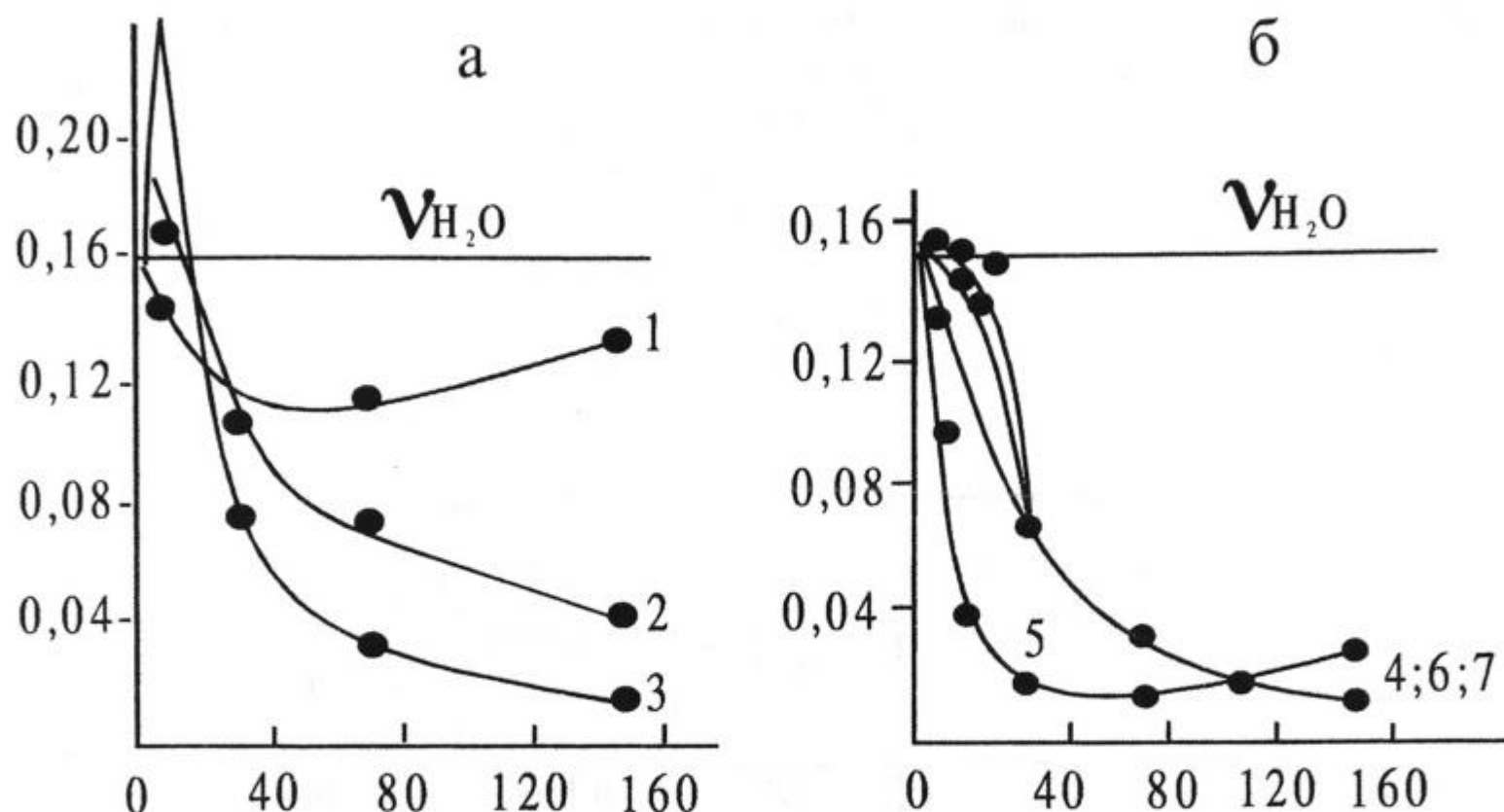


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали от концентрации полифосфата (а) и силикополифосфата (б) натрия в растворе при 250С в статических условиях

Как и следовало ожидать, введение оксида натрия и диоксида кремния в полифосфат цинка существенно повлияло на его растворимость (таблица 1).

Таблица 1

Скорость растворения и степень гидролиза модифицированных полифосфатов цинка

Состав фосфата	Коэффициент корреляции	Константа скорости растворения, $K_p \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	Степень гидролиза, %
$Zn(PO_2)_3$	0,9647	3,89	3,7
$NaZn(PO_3)_2, Na_2O:ZnO = 1:1$	0,9278	3,98	7,0
$NaZn(PO_3)_2, Na_2O:ZnO = 4:1$	0,8820	22,80	7,0
$NaZn(PO_3)_2, Na_2O:ZnO = 8:1$	0,9313	55,30	7,0
$ZnO - P_2O_5 - SiO_2, 5 \text{ мол.}\%$ SiO_2	0,9785	68,41	4,1
$ZnO - P_2O_5 - SiO_2, 10 \text{ мол.}\%$ SiO_2	0,9802	69,31	6,7
$ZnO - P_2O_5 - SiO_2, 15 \text{ мол.}\%$ SiO_2	0,9648	70,38	11,0

При этом установлено, что диоксид кремния в большей степени влияет на растворимость и гидролитическую деструкцию полифосфата цинка, чем оксид натрия.

Исследование ингибирующих свойств показало, что в растворах полифосфата цинка с ростом его концентрации до 50 мг P_2O_5 /л степень защитного действия увеличивается до 91,8%, однако, дальнейшее увеличение концентрации до 100 мг P_2O_5 /л ведет к снижению ингибирующих свойств, и степень защитного действия падает до 86,4%.

Это, очевидно, связано со снижением рН растворов полифосфата цинка с ростом его концентрации. В растворах бескремниевых фосфатов в области малых концентраций наблюдается активация коррозионных процессов. Так, для полифосфата цинка увеличение скорости коррозии по сравнению с контрольным образцом — водой без добавок в 1,09 раз наблюдается в области его концентраций до 2 мг/л. Для полифосфатов натрия-цинка с соотношением $Na_2O:ZnO$, равным 1:1 и 4:1, область, акти-

вирующих коррозию концентраций ограничена пределами 10-16 мг P_2O_5 /л с превышением скорости коррозии по сравнению с контрольным образцом в 1,18 раза. По достижении концентрации фосфатов 100 мг P_2O_5 /л скорость коррозии металлов в растворе полифосфатов цинка-натрия снижается до 0,15 мг/см²·сут. При этом степень защиты составляет 84,5, 86,5 и 81,8 соответственно.

Введение оксида кремния в состав стекла существенно повышает его ингибирующие свойства. Так, защитный эффект наблюдается уже в области малых концентраций (2 мг P_2O_5 /л) и составляет 7,2 и 21,8%, возрастая по мере увеличения содержания SiO_2 в составе стекла (5 и 10 мол.%, соответственно) (таблица 2).

Таблица 2

Ингибирующие свойства поли- и силикополифосфатов цинка, натрия

Состав фосфата	Концентрация, мг/л	Скорость, мг/см ² ·сут		Эффективность ингибирующего действия, Z, %
		коррозии	солеобразования	
$Zn(PO_3)_2$	2,0	0,116	0,120	0,0
	10,0	0,092	0,082	18,2
	25,0	0,055	0,080	50,0
	50,0	0,011	0,015	90,9
	100,0	0,015	0,022	86,4
$NaZn(PO_3)_3, Na_2O:ZnO = 1:1$	2,0	0,120	0,236	0,0
	10,0	0,125	0,217	0,0
	25,0	0,070	0,092	36,4
	50,0	0,030	0,018	72,7
	100,0	0,017	0,017	84,5
$NaZn(PO_3)_3, Na_2O:ZnO = 4:1$	2,0	0,125	0,192	0,0
	10,0	0,125	0,174	0,0
	25,0	0,080	0,114	27,3
	50,0	0,040	0,007	63,4
	100,0	0,017	0,017	84,5
$NaZn(PO_3)_3, Na_2O:ZnO = 8:1$	2,0	0,125	0,144	0,0
	10,0	0,130	0,116	0,0
	25,0	0,085	0,073	22,7
	50,0	0,045	0,065	59,1
	100,0	0,016	0,105	85,4
$ZnO - P_2O_5 - SiO_2, 5 \text{ мол.}\% SiO_2$	2,0	0,102	0,170	7,2
	10,0	0,080	0,154	27,3
	25,0	0,050	0,105	54,5
	50,0	0,031	0,104	71,8
	100,0	0,016	0,105	85,4
$ZnO - P_2O_5 - SiO_2, 10 \text{ мол.}\% SiO_2$	2,0	0,086	0,120	21,8
	10,0	0,050	0,094	54,5
	25,0	0,035	0,050	68,2
	50,0	0,020	0,033	81,8
	100,0	0,008	0,020	92,7

Примечание: все значения, приведенные в таблице, являются средними из трех параллельных опытов. Результаты обработаны по методу наименьших квадратов.

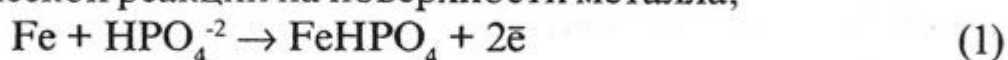
Аналогичные результаты были получены и для полифосфатов марганца, модифицированных оксидами натрия и кремния. Было установлено, что с ростом концентрации фосфатов скорость коррозии стали падает в растворах всех исследованных стекол за исключением $Mn(PO_3)_2$. Так же, как и в растворах $Zn(PO_3)_2$, увеличение концентрации полифосфата марганца до 10 мг P_2O_5 /л и выше ведет к снижению

степени ингибирующего действия. При этом в растворах полифосфатов натрия-марганца в области концентраций до 2 мг P_2O_5 /л, наблюдается увеличение скорости коррозии металла в 1,05 раз. Введение диоксида кремния в состав стекла, как и в случае цинковых полифосфатов, в большей степени оказывает влияние на эффективность ингибирующего действия. Однако, кроме оксида кремния, существенное влияние на антикоррозионные свойства растворов силикополифосфатов марганца оказывает также соотношение Mn^{+3} : Mn^{+2} в стеклах. Так, степень ингибирующего действия в растворах силикополифосфатов, содержащих трехвалентный марганец, составляет 4,1; 22,7; 54,3; 71,6; 96,2; 99,0% соответственно для концентраций 2; 5; 10; 20; 50; 100 мг P_2O_5 /л. Тогда как для силикополифосфатов $Mn(II)$ те же величины имеют значения 0,0; 12,8; 46,5; 68,1; 95,3; 98,7%. Сравнивая степень ингибирующего действия силикополифосфатов цинка и марганца можно сказать, что последние являются более эффективными ингибиторами коррозии стали в водных средах. Однако, учитывая санитарно-гигиенические нормы содержания марганца в водах хозяйственно-питьевого назначения, разработанные составы можно рекомендовать к использованию лишь в промышленном либо оборотном водоснабжении.

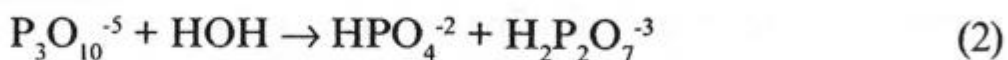
Таким образом, проведенные исследования показали зависимость ингибирующих свойств полимерных фосфатов от состава и структуры, однако дать однозначную трактовку механизма ингибирования крайне сложно, поскольку коррозия металла является многофакторным процессом и механизм защитного действия полифосфатов будет зависеть не только от их состава, но и от факторов, вызывающих коррозию.

В этой связи нами была рассмотрена возможность трактовки механизма ингибирующего действия поли- и силикополифосфатов на основе электрохимических представлений, а именно, подавление какой из электродных реакций окисления-восстановления происходит в их присутствии.

Было установлено, что в растворах трифосфата натрия ($R=1,67$) наблюдается торможение анодной реакции окисления металла, тогда как угол наклона катодных кривых не меняется. Ингибирующее действие в данном случае обусловлено образованием на поверхности железа плохорастворимого гидромонофосфата, что подтверждается ИК-спектрами коррозионных отложений. Образование $FeHPO_4$ возможно как за счет электрохимической реакции на поверхности металла,

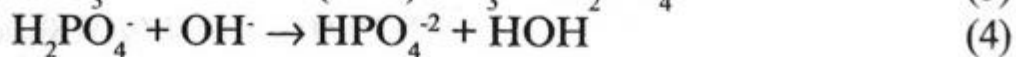
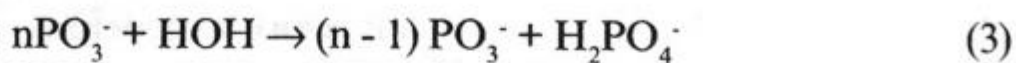


так и за счет связывания ионов Fe^{+2} анионом HPO_4^{-2} в объеме раствора и осаждением $FeHPO_4$ на поверхности металла. HPO_4^{-2} -анион образуется в растворах трифосфата вследствие его гидролиза:

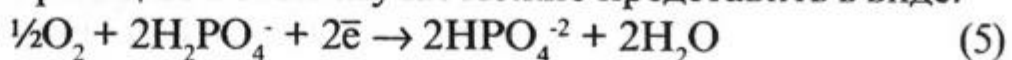


что также подтверждается данными хроматографического анализа.

В растворах полифосфата натрия ($R=1,04$) наблюдается торможение анодной и ускорение катодной реакции, однако коррозионный ток здесь все же существенно ниже, чем в воде без добавок. Учитывая это, механизм защитного действия линейных полифосфатов можно представить следующим образом. Образующийся при гидролизе $NaPO_3$ ион $H_2PO_4^-$ в условиях испытаний ($pH > 7$) связывает ион гидроксида, сдвигая тем самым катодную реакцию восстановления кислорода вправо, т. е. ускоряя катодный процесс:

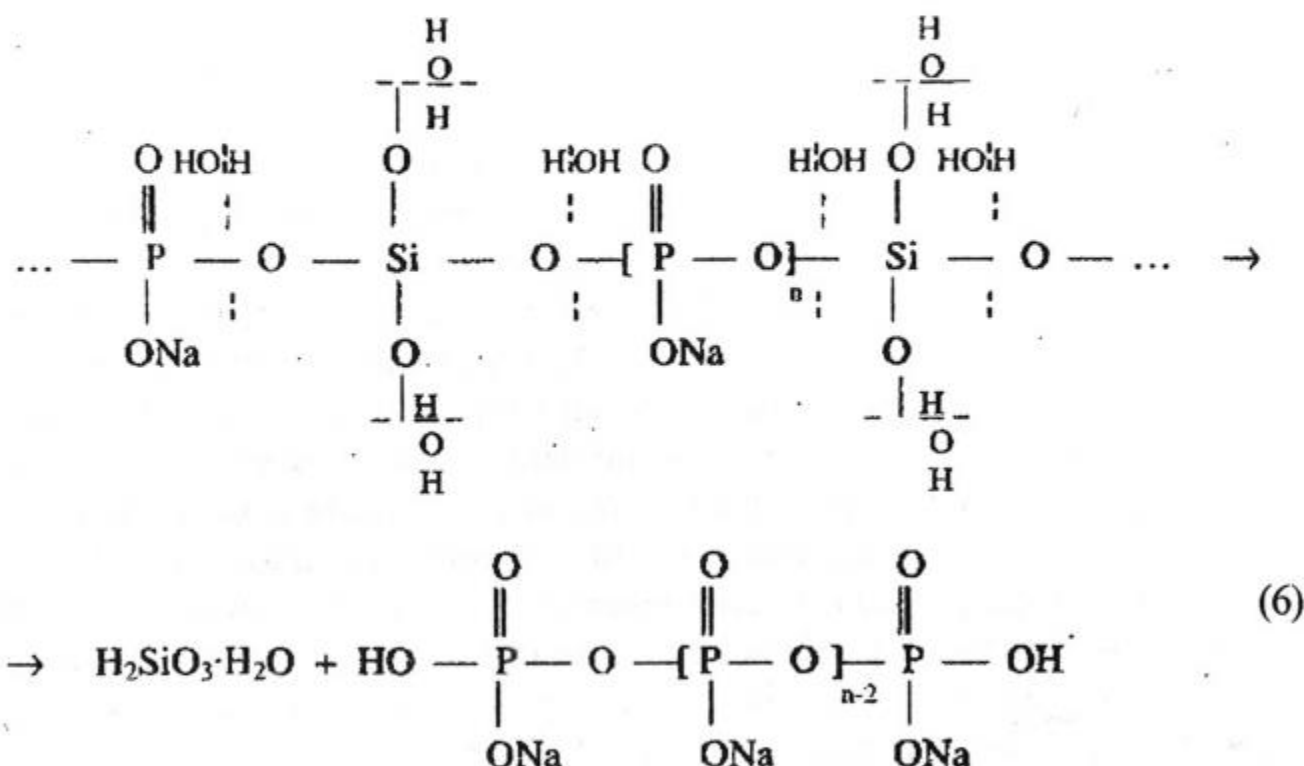


Суммарную катодную реакцию в этом случае можно представить в виде:



Ион HPO_4^{-2} может вступать во взаимодействие с ионами Fe^{+2} аналогично тому, как это происходит в растворах трифосфата, тормозя тем самым скорость коррозии металла. В растворах силикополифосфата натрия с увеличением его концентрации

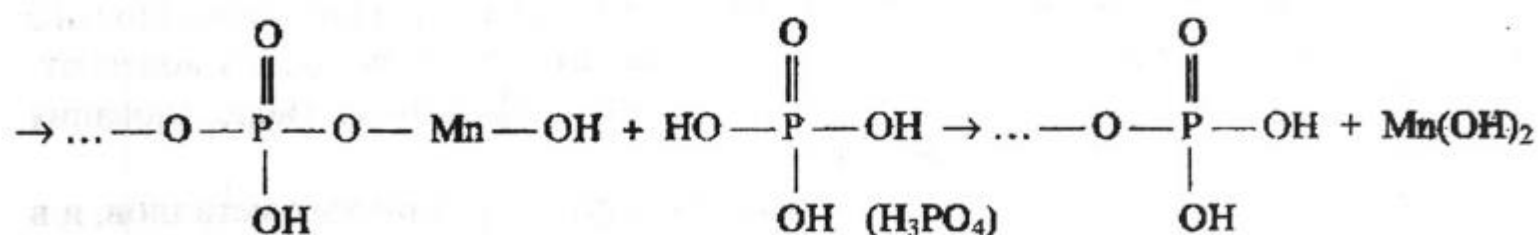
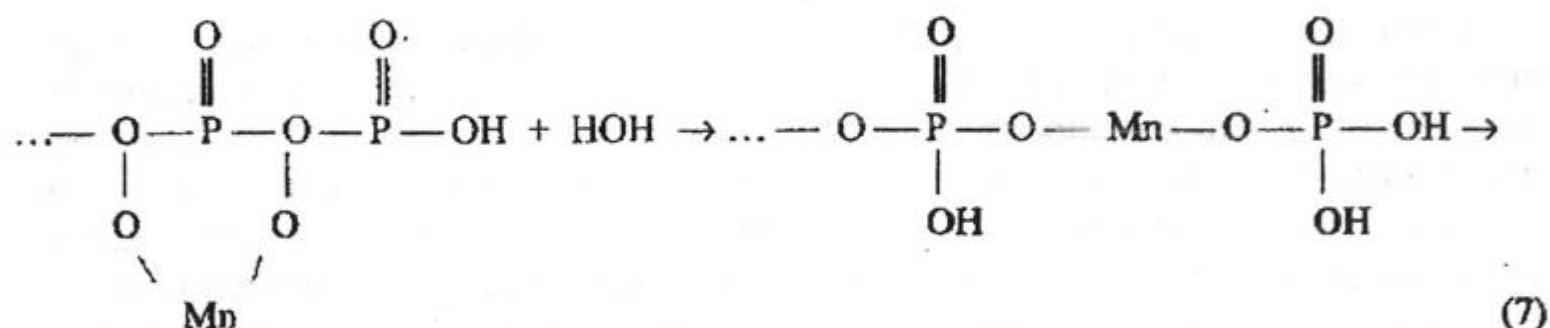
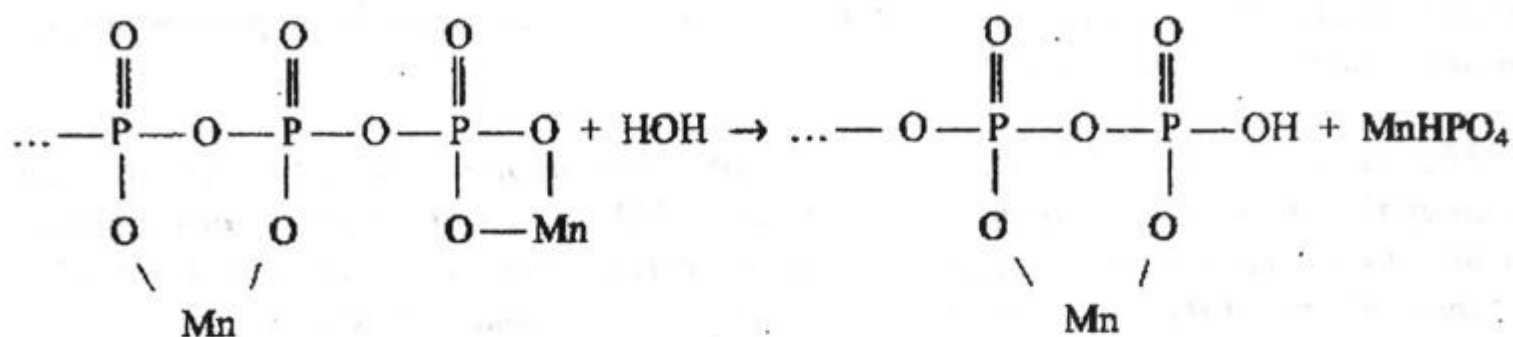
плотность коррозионного тока резко понижается, причем торможение коррозии достигается как за счет уменьшения скорости анодного, так и катодного процесса, что свидетельствует о смешанном защитном действии, обусловленном продуктами гидролиза силикополифосфата натрия:



В отличие от вышерассмотренных фосфатов в растворе силикополифосфата появляется кремниевая кислота, являющаяся ингибитором коррозии стали и обладающая высокой реакционной способностью по отношению к соединениям железа (II) и прежде всего к гидроксиду железа (II), являющемуся первичным продуктом коррозии. При взаимодействии кремниевой кислоты с Fe(OH)₂ образуются ферросиликаты сложного состава, являющиеся рентгеноаморфными. По данным ИК-спектроскопии основная полоса поглощения этих соединений лежит в области 1000-1200 см⁻¹ и имеет максимумы около 1015 см⁻¹ и 1080 см⁻¹. Следует отметить, что хотя полосы поглощения этих соединений и лежат в одной области частот с монофосфатами, однако некоторое уширение полосы поглощения в области 1050-1150 см⁻¹ для продуктов коррозии, образовавшихся на стали в растворах силикополифосфата по сравнению с таковой для продуктов коррозии, образующихся в растворах бескремниевых фосфатов, говорит о возможном присутствии в защитном слое ферросиликатов железа (II).

Кроме того, защитные слои, образующиеся в растворах силикополифосфата натрия, в отличие от слоев, образующихся в растворах бескремниевых фосфатов, содержат также полифосфаты (полоса поглощения в области 900-950 см⁻¹, характеристическая для колебаний P-O-P-связей). Присутствие полифосфатов можно объяснить следующим образом. Так как диоксид кремния является деполимеризатором фосфатной цепи, то в растворах силикополифосфатов в отличие от бескремниевых фосфатов находятся фосфатные анионы олигомерного состава (n = 6-9), которые могут адсорбироваться на первичных продуктах коррозии как на сорбентах, экранируя от коррозионной среды как катодные, так и анодные участки стальной поверхности и тормозя, тем самым, коррозию. Это предположение согласуется с вышерассмотренными данными электрохимических измерений, позволившими отнести силикополифосфат натрия к ингибиторам смешанного характера.

Присутствие катионов d-элементов, в частности Zn⁺² и Mn⁺², в составе стекла увеличивает скорость торможения и катодной, и анодной реакции за счет образования плохорастворимых гидромнофосфатов и гидроксидов этих элементов, которые отлагаются на поверхности корродируемого металла. Протекающие при этом реакции можно представить следующей схемой:



Образованием H₃PO₄ объясняется снижение pH исследуемых растворов и увеличение скорости коррозии стали в растворах полифосфатов марганца и цинка с ростом их концентрации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ингибирующие свойства полимерных стеклообразных фосфатов, также как и механизм их действия, в значительной мере определяются составом и структурой стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Робинсон Д. С. Ингибиторы коррозии. М.: Мир., 1983. 271 с.
2. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. М.-Л.: Мир., 1966. 311 с.

*Олег Юльевич ФИШБЕЙН —
старший научный сотрудник
лаборатории химии фосфорных
удобрений Института химических наук
им. А. Б. Бектурова (г. Алматы),
кандидат химических наук*

УДК 546.186+620.193.15

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УЛЬТРАФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ПРИ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИИ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИМИ ОКСИДАМИ

АННОТАЦИЯ. Исследованы особенности синтеза, структура и свойства поли-, ультра- и силикополифосфатов кальция в системе CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-P₂O₅. Иссле-