

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

А. Б. НИЯЗБЕКОВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. Рассмотрены антикоррозионные свойства неорганических фосфатных композиций по отношению к стали Ст-3 в зависимости от концентрации, природы фосфатной составляющей в стационарных условиях в присутствии поверхностно-активного вещества. Исследования проводились по методикам ГОСТа. Методы исследования: гравиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, фотоколориметрия. На основании экспериментальных данных определены количественные показатели коррозионного процесса: скорость коррозионного процесса, степень защиты, глубинный показатель, коэффициент торможения. Анализ экспериментальных данных позволяет установить зависимости изменения количественных показателей процесса от концентрации, влияния природы фосфат иона, наличие поверхностно-активного вещества на устойчивость образующейся защитной пленки на поверхности металла. Установлено, что среди индивидуальных фосфатных систем наиболее высокий антикоррозионный эффект проявляет ортофосфат натрия. Прочность образующейся защитной пленки зависит от соотношения компонентов в исследуемых системах. Ингибирующая способность фосфатных композиций повышается в присутствии поверхностно-активного вещества. С увеличением водородного показателя среды и общей минерализации защитное действие возрастает. Наряду с экспериментальными данными проведены расчеты термодинамических параметров коррозионного процесса.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, фосфаты, степень защиты, глубинный показатель.

Введение. В современном мире проблеме коррозии придают серьезное значение. Ее актуальность особенно проявляется на предприятиях, где используются металлические конструкции, оборудование, техника, инструментарий и транспорт со значительным износом срока службы. Для обеспечения бесперебойной работы оборудования необходимо обеспечить его защиту от коррозии и в связи с этим использовать качественные, прочные химические материалы [1].

Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [2, 3]. В настоящее время известно около 5 тыс ингибиторов коррозии сталей. Однако на практике используются только несколько групп соединений в различных водопроводных и охладительных системах [4]. Причина в том, что ингибиторы должны быть безопасными для человека и окружающей среды, стабильными при различных температурах и экономически выгодны. Наиболее

распространенными являются неорганические полимерные фосфаты, в частности, полифосфаты натрия.

Неорганические фосфаты и полифосфаты, согласно литературным данным, пассивируют поверхность металла и проявляют высокий ингибирующий эффект, за счёт образования прочных хелатообразных соединений с ионами железа,

Сравнительный анализ мировой и отечественной химической отрасли показывает, что в условиях Казахстана фосфорная промышленность, имея большие запасы фосфоритных руд, обладает необходимым потенциалом создания эффективных реагентов, расширения промышленного производства и внедрения их в народное хозяйство. Производство отечественных ингибиторов коррозии позволит снизить зависимость от ввоза импортных дорогостоящих поставок и необходимости дополнительного аналитического наблюдения за качеством.

В связи с этим, в настоящее время разработка эффективных ингибиторов коррозии из казахстанского сырья является наиболее актуальной проблемой.

Методика исследования. Методика коррозионных испытаний проводилась согласно ГОСТа 9.905 – 2007. Для исследований взяты водные растворы чистых ортофосфатов натрия различной степени замещенности, дифосфатов и циклических фосфатов натрия, имитат пластовой воды ПСИ NACE, а также композиции вышеперечисленных систем в присутствии поверхностно-активного вещества лаурилсульфата натрия.

Эффективность оценки действия ингибирования фосфатных модельных композиций проводилась при концентрации ПАВ, ПСИ NACE и ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025 и 0,05 моль/дм³. Оценка эффективности ингибирующего действия композиций производилась на стали марки Ст3 состава [5] размером 30×20×3 мм. Показания снимались через 24, 48, 72, 96, 120, 240 ч. В работе использовался лаурилсульфат. Количественные показатели коррозионных процессов рассчитывались по определенным формулам, оценка измерения неопределенности вычислена по коэффициенту Стьюдента 0,95 % [6].

В работе проводились потенциометрические определения pH коррозионных сред, общей минерализации, фотоколориметрическое определение содержания железа (III) с роданидом калия [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании ингибирующих свойств водных растворов индивидуального дигидрофосфата натрия, дигидрофосфата натрия + ПАВ, ПСИ NACE и ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025 и 0,05 моль/дм³ выявлено: в чистой среде фосфата скорость коррозионного процесса невысокая, в исходной чистой среде коэффициент торможения дигидрофосфата натрия 1,66, максимальное значение при концентрации 0,05 моль/дм³ дости-

гает 17,63. Максимальная ингибирующая способность дигидроортофосфата натрия (рисунок 1) соответствует концентрации $0,025 \text{ моль/дм}^3$ – 21,88 (коррозийная среда – чистая вода). Значение коэффициента торможения в средах ПСИ и ПАВ при повышении концентрации значительно выше, чем в начальном.

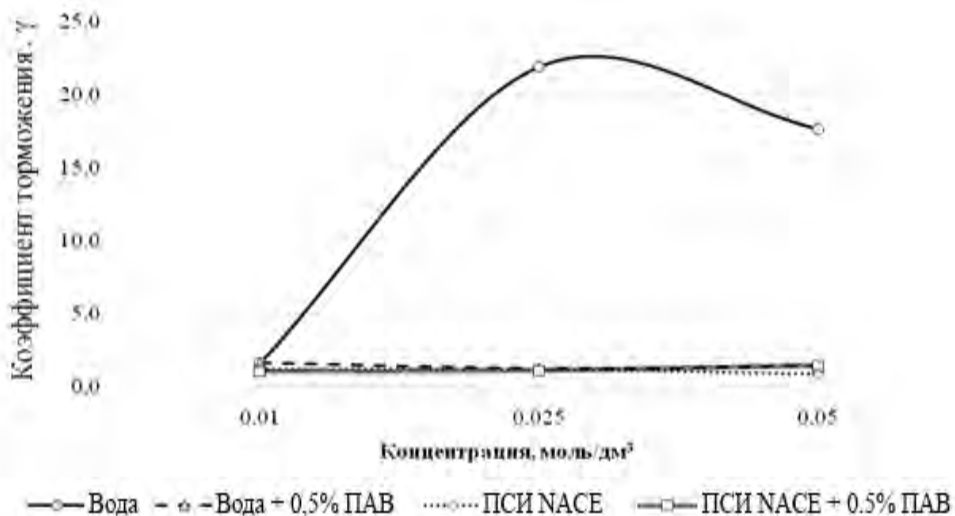


Рисунок 1 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с дигидроортофосфатом натрия NaH_2PO_4 в различных средах в зависимости от концентрации

Механизм взаимного влияния ПАВ и ингибиторов на коррозионный процесс до сих пор вызывает интерес. Существует несколько гипотез, объясняющих синергитическое или антогонистическое влияния ПАВ и ингибиторов на процесс коррозии в зависимости от природы и соотношения компонентов [4].

Исследование ортофосфатных систем показало, что присутствие поверхностно-активного вещества снижает их ингибиторное действие. По-видимому, это связано с тем, что поверхностно-активное вещество повышает растворимость образующихся на поверхности металла коррозионных отложений. В связи с этим прочность сцепления защитной образовавшейся оболочки с металлической поверхностью ухудшается и приводит к снижению ингибиторного эффекта в исследуемых структурах.

Изучение ингибирующей способности Na_2HPO_4 - ПАВ, Na_2HPO_4 - ПСИ NACE и Na_2HPO_4 - ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025, 0,05 моль/дм³ (рисунок 2) показало, что защитное действие ингибитора гидроортофосфата натрия в чистой среде повышается при увеличении концентрации.

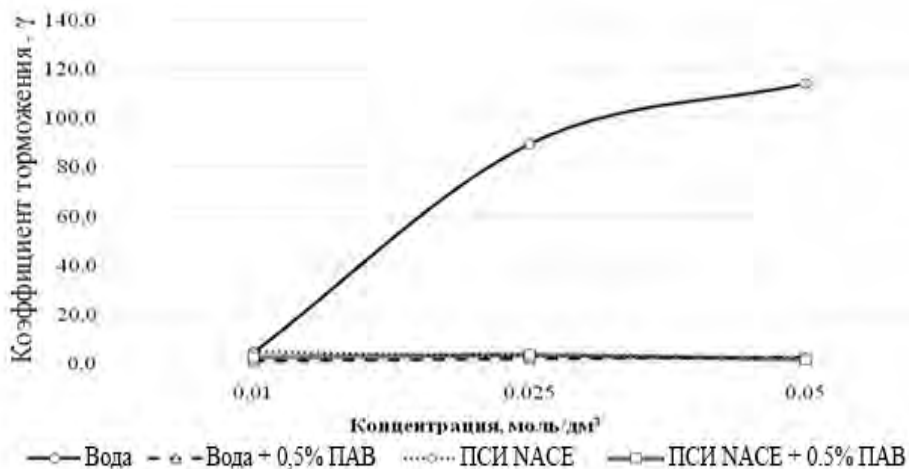


Рисунок 2 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с гидроортофосфатом натрия Na_2HPO_4 в различных средах в зависимости от концентрации

Если в исходной чистой среде коэффициент торможения гидроортофосфата натрия 4,67, максимальное значение достигает 114,32 при концентрации 0,05 моль/ дм³. В остальных средах концентрация не влияет на ингибиторные свойства полученных композиций.

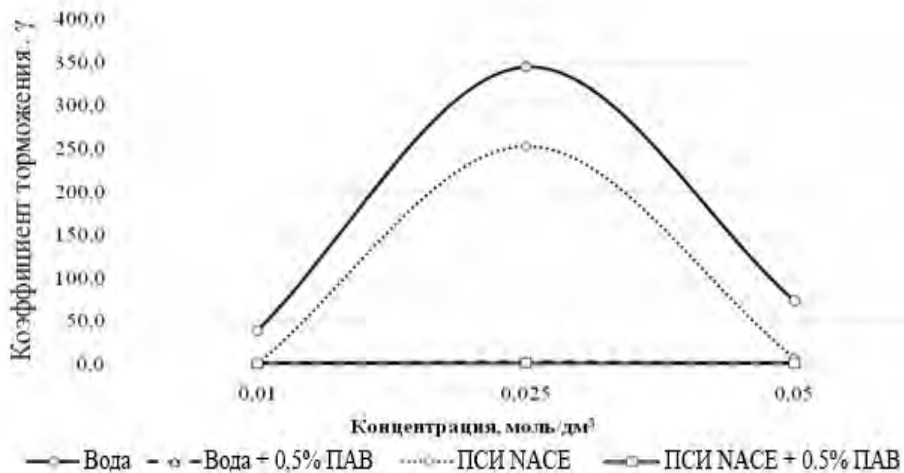


Рисунок 3 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с ортофосфатом натрия Na_3PO_4 в различных средах в зависимости от концентрации

В рассматриваемых композициях Na_3PO_4 - ПАВ, Na_3PO_4 - ПСИ NACE и Na_3PO_4 - ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025, 0,05 моль/дм³ (рисунок 3) установлено, что в системе наилучшим ингибиторным эффектом

обладает чистой ортофосфатная система при всех концентрациях и имеет максимальное значение коэффициента торможения $0,025 \text{ моль/дм}^3$ ($\gamma = 345,22$). Данный результат является лучшим показателем всего эксперимента.

Основываясь на данные результатов исследования, выявлено, что усиление ингибиторного эффекта проявляется по увеличению степени замещения атомов водорода в ортофосфатах.

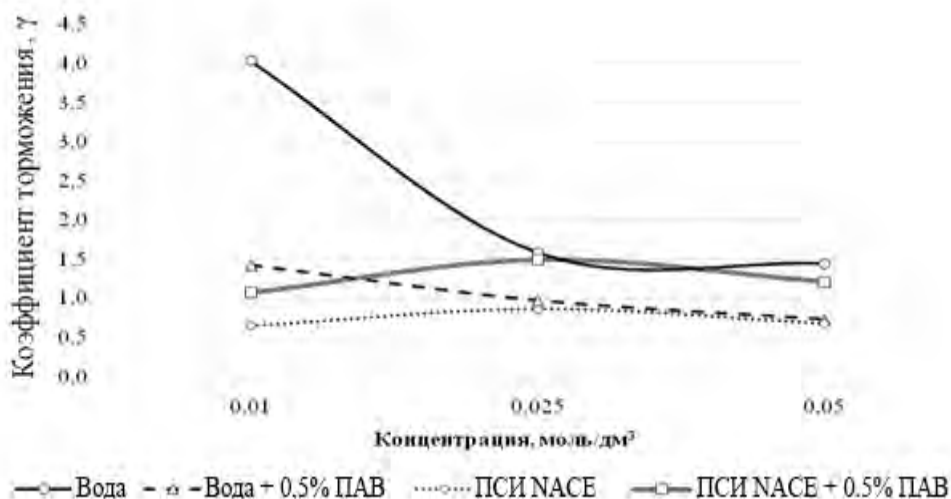


Рисунок 4 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с дигидрофосфатом натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в различных средах в зависимости от концентрации

При исследовании ингибиторного эффекта конденсированных дифосфатных линейных систем $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рисунок 4), установлено, что максимальное значение коэффициента торможения проявляется при концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$ в водной системе фосфата. Повышение концентрации в чистом дигидрофосфате и в присутствии $0,5\%$ ПАВ вызывает снижение защитного эффекта. В среде имитата ПСИ NACE коэффициент торможения намного ниже и видимо в этих условиях $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ является стимулятором коррозии. Наибольшее воздействие дигидрофосфата натрия в среде ПСИ NACE и $0,5\%$ БАЗ характерно для концентрации $0,025 \text{ моль/дм}^3$.

В среде имитата пластовой воды с дифосфатом натрия, а также композиции дифосфата натрия в присутствии поверхностно-активного вещества (рисунок 5) характерно проявление ингибиторного эффекта при всех концентрациях. В этих двух средах наивысшее защитное свойство соответствует концентрации $0,025 \text{ моль/дм}^3$. Повышение концентрации чистого дифосфата натрия и в средах с добавлением $0,5\%$ ПАВ приводит к снижению защитных свойств ингибитора.

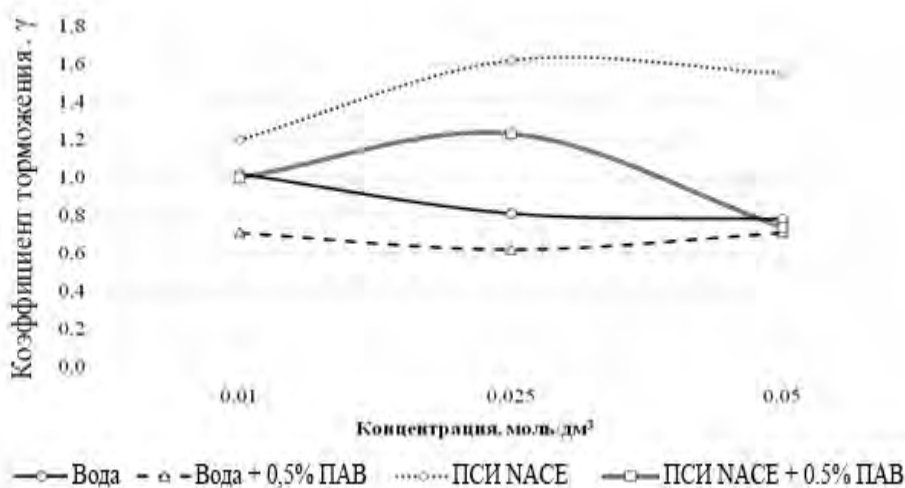


Рисунок 5 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с дифосфатом натрия $Na_4P_2O_7$ в различных средах в зависимости от концентрации

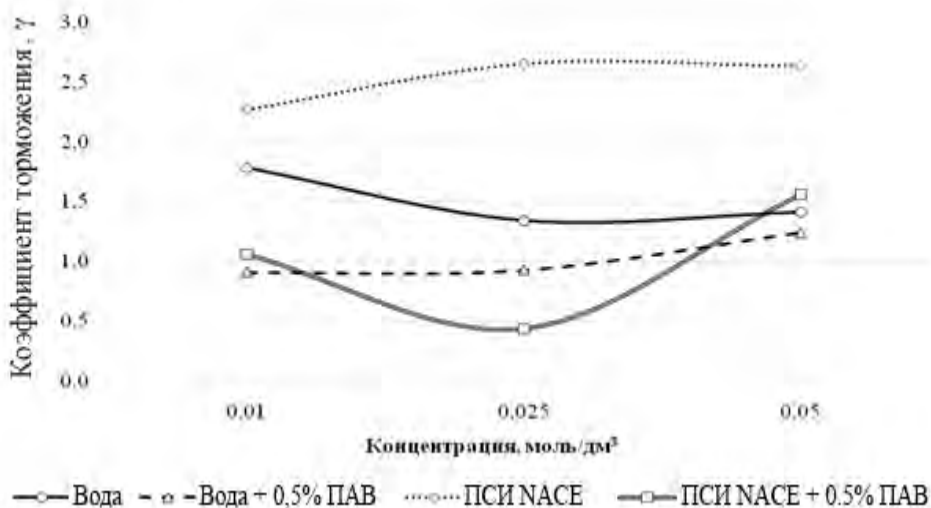


Рисунок 6 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с циклотрифосфатом натрия $Na_3P_3O_9$ в различных средах в зависимости от концентрации

Данные исследования циклофосфатных систем, как в чистом, так с добавлением 0,5% ПАВ, ПСИ NACE, ПСИ NACE + 0,5%, представлены на рисунке 6.

По результатам исследований из рассматриваемых конденсированных циклических фосфатов циклотрифосфат натрия $Na_3P_3O_9$ имеет максимальный коэффициент торможения в системе ПСИ NACE по сравнению с другими

системами, но значение коэффициента торможения не достигает 3. Следует отметить, что для фосфатных ингибиторов в чистой среде существует общая тенденция к незначительному повышению защитного эффекта с повышением концентрации в системах.

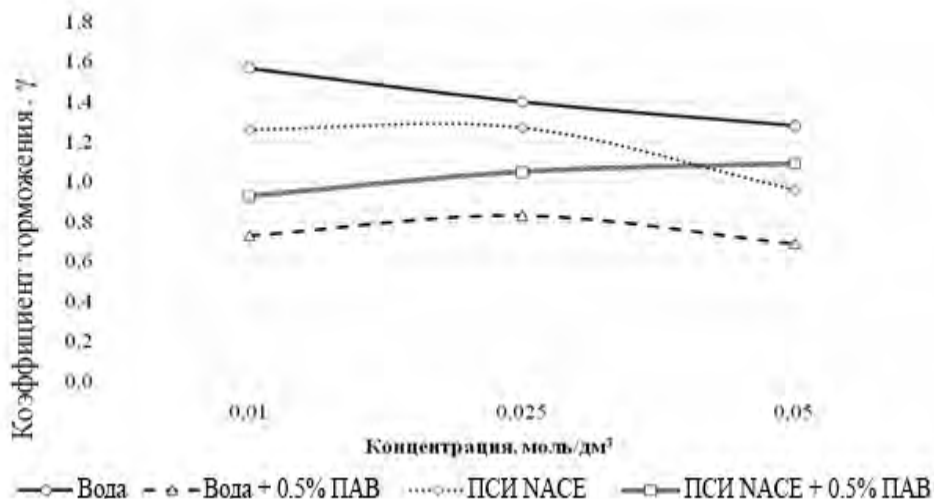


Рисунок 7 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с циклогексафосфатом натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в различных средах в зависимости от концентрации

Результаты же исследования защитного эффекта системы циклогексафосфата натрия в различных средах позволяют сделать следующие выводы (рисунок 7): повышение концентрации $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в среде не влияет на улучшение защитных свойств ингибитора, за исключением системы ПСИ NACE, с добавлением ПАВ. Повышение концентрации $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в системе ПСИ NACE с добавлением ПАВ постепенно увеличивает ингибиторный эффект.

Минимальный коэффициент торможения отмечен в системе вода + 0,5% поверхностно-активного вещества, в то время как максимальные показатели наблюдали в растворе чистого циклогексафосфата натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

Наряду с количественными экспериментальными показателями коррозионного процесса в исследуемых системах рассчитана свободная энергия Гиббса и константа скорости коррозии. Расчетные данные хорошо согласуются как с литературными данными, так и с практическими результатами: чем ниже значение энергии Гиббса системы, тем выше скорость протекающего коррозионного процесса.

Также проведена оценка устойчивости пленки, образующейся по балльной шкале коррозионной стойкости к Ст-3. На основе полученных опытных данных установлено, что имеется 5 систем - 3 дигидроортофосфата натрия и 2 ортофосфата натрия, которые оказывают более существенное защитное действие (таблица). Степень защиты находится в пределах 32,44 – 95,43%.

Сравнительные данные основных показателей коррозионного процесса
наиболее эффективных систем

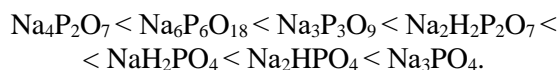
Композиция	Концентрация, моль/дм ³	pH	Степень защиты, Z%	Общая минерализация, NaCl г/дм ³	Коррозионная стойкость, балл (по ГОСТ 5272-90)	K	$\Delta G_{298.15}^0$, кДж/моль
NaH ₂ PO ₄ + H ₂ O	0.025	4.39	95.43	0.74	2	2.15·10 ¹¹	-64.17
	0.05	4.44	94.33	1.436	2	1.78·10 ¹¹	-64.22
NaH ₂ PO ₄ + 0,05 ПАВ (ПСИ) NACE	0.05	5.60	30.74	6.32	2	1.51·10 ²⁹	-166.54
Na ₃ PO ₄ + 0,05 % ПАВ (ПСИ) NACE	0.01	8.83	41.03	6.69	2	4.83·10 ¹⁰	-60.98
	0.05	9.33	32.44	12.7	2	8.23·10 ¹⁰	-62.30

Заключение. В ходе эксперимента изучена коррозионная эффективность 44 систем. В чистом виде наиболее высокую эффективность защитных свойств показал ортофосфат натрия.

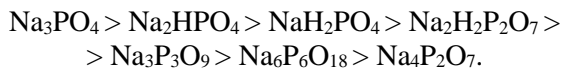
Установлена взаимосвязь эффективности защитного действия в рассматриваемых системах и от соотношения компонентов и природы фосфата. Отмечено значительное снижение защитного эффекта в системах, где соотношение компонентов составляет 1: 1.

Поверхностно-активные вещества, добавляемые в исследуемые системы для повышения ингибиторных свойств, образуют дополнительную оболочку на поверхности металла за счет адсорбции и защищает металл от коррозионно-активных компонентов. Ионы ПАВ образуют адсорбционный слой на металлической поверхности за счет анионного лаурилсульфата натрия. Адсорбция отрицательно заряженных анионов RSO_3^- на положительно заряженной поверхности металла приводит к образованию двойного защитного слоя на металлической пластинке и снижению влияния агрессивной водной среды.

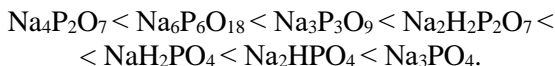
В ходе эксперимента установлено, что ингибирующие способности в водной среде чистых фосфатов и антикоррозионная активность возрастает следующим образом:



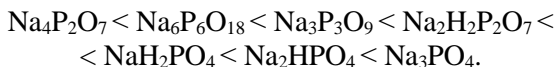
В водной среде фосфатов + 0,5% ПАВ антикоррозионная активность возрастает следующим образом:



В среде имитата пластовой воды ПСИ NACE противокоррозионная активность растет следующим образом:



В среде имитата пластовой воды ПСИ NACE + 0,5 % ПАВ антикоррозионная активность растет следующим образом:



Отмечено, что защитный эффект во всех рассматриваемых системах зависит от pH и общей минерализации раствора. С увеличением водородного показателя и общей минерализации наблюдается повышение защитного воздействия ингибиторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science (Springer, New York, NY, 2010).
- [2] J. Vosta and J. Eliasek, Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry, Corros. Sci., 11, 223(1971).
- [3] Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
- [4] Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ.; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
- [5] Брегман Д.И. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1966. – 312 с.
- [6] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 116 с.
- [7] Владимирская Т.Н., Чепелевецкий М.Л. Исследования комплексообразования в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{P}_3\text{O}_5^{10-} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{P}_2\text{O}_4^{7-} - \text{H}_2\text{O}$ // В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. – 1989. – С. 158-162.
- [8] Niyazbekova A.B., Akatyev N.V., Sulekeshova G.K., Shakirov T.A. Chromatographic study of systems cyclotri-, cyclotetra- and cyclohexaphosphate with two and trivalent cations of p- and d-elements. Technology «Materials of the VI International Research and Practice Conference». Munich, Germany 2013.
- [9] Куанышева Г.С., Макашева Г.Р., Камалова Г., Ниязбекова А.Б. Комплексообразование солей некоторых d-элементов с дифосфат-анионом // Вестник КазГУ. Серия «Химия». – Караганда, 1999. – № 1(13). – С. 71-73.
- [10] Corbridge D.E.C. The structural chemistry of phosphates // Bull. soc. fr. miner. et. cristallog. – 1971. – Vol. 94, No. 1. – P. 271-299.
- [11] Жданов У.Ф. Химия и технология полиформования. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
- [12] Лазеров А.В., Кубасова Л.В., Чудинова Н.Н. Поступления и исследования и фосфаты щелочных металлов. – 1982. – Вып. 18, № 9. – С. 127-131.
- [13] André Durif. The development of cyclophosphate crystal chemistry // Solid State Sciences. – 2005. – Vol. 7, Iss. 6. – P. 760-766.
- [14] Pearson R. Hard and soft acids and grounds // Successes of chemistry. – 1974. – Vol. 15, No. 7. – P. 1259–1271.

[15] Тананаев И.Б., Лавров А.Б., Чудинова Н.Н. Исследование фосфатов. – 1988. – Вып. 33, № 5. – С. 2041-2048.

[16] Narayana N., María Rao, Gómez-García R., Kornberg A. Inorganic Polyphosphate: Essential for Growth and Survival // Annual Review of Biochemistry. – 2009. – Vol. 78. – P. 605-647.

[17] Карапетов М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 428 с.

[18] Genichiro Kura. Hydrolysis reaction of inorganic cyclophosphates at various acid strengths // Polyhedron. – 1987. – Vol. 6, Iss. 3. – P. 531-533.

[19] Куанышева Г.С., Даулеткалиева С.С. Экспериментальное и квантовохимическое изучение комплексов железа (III) с дифосфатом в растворе // Матер. XXV междунар. Чугаевской конф. По координационной химии. – 2011. – С. 337-338.

[20] Niazbekova A., Akatyev N., Mukasheva M., Rakhova A. Quantum-chemical calculations of electronic structure of polyphosphate complexes of manganese, cobalt, copper and zinc // Materials of the international research and practice conference «European Science and Technology». – Wiesbaden: Germany, 2012. – P. 82-85.

Резюме

А. Б. Ниязбекова

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ФОСФАТТЫ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ БЕТТІК-БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН ҚОРҒАНЫШТЫҚ ҚАБІЛЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Мақалада стационарлық жағдайда беттік-белсенді заттың қатысуымен Ст-3 болатына қатысты бейорганикалық фосфат композицияларының коррозияға қарсы қасиеттері, концентрациясына байланысты, фосфат компонентінің табиғаты қарастырылады. Зерттеулер МЕСТ әдістер бойынша жүргізілді. Зерттеу әдістері: гравиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, фотоколориметрия. Эксперименталды деректер негізінде коррозиялық процестің сандық көрсеткіштері анықталды: коррозиялық процестің жылдамдығы, қорғаныш дәрежесі, тереңдік көрсеткіш, тежеу коэффициенті. Эксперименталды деректерді талдау процестің сандық көрсеткіштерінің концентрациясынан, фосфат ион табиғатының әсерінен өзгеруінің тәуелділігін, металл бетінде пайда болатын қорғаныс пленкасының тұрақтылығына беттік-белсенді заттың болуын анықтауға мүмкіндік береді. Жеке фосфатты жүйелердің арасында ең жоғары коррозияға қарсы әсері натрий ортофосфатын көрсетеді. Түзілетін қорғаныс пленкасының беріктігі зерттелетін жүйелердегі компоненттердің арақатынасына байланысты болады. Фосфатты композициялардың тежеу қабілеті беттік-белсенді заттың қатысуымен артады. Ортаның сутегі көрсеткішінің және жалпы минералданудың ұлғаюымен қорғау әсері артады. Эксперименталды деректермен қатар коррозиялық процестің термодинамикалық параметрлерін есептеу жүргізілді.

Түйін сөздер: коррозия, ингибитор, фосфаттар, қорғау дәрежесі, тереңдік көрсеткіші.

Summary

A. B. Niyazbekova

**STUDY OF THE INHIBITORY ABILITY OF INORGANIC PHOSPHATE
COMPOSITIONS IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS**

The article deals with the anti-corrosion properties of inorganic phosphate compositions in relation to St-3 steel, depending on the concentration, the nature of the phosphate component in stationary conditions in the presence of surfactant. The studies were conducted according to State Standards. Methods: gravimetry, potentiometry, conductometry, photocolourimetry. On the basis of experimental data, quantitative indicators of the corrosion process were determined: the rate of the corrosion process, the degree of protection, the depth index, the braking coefficient. The analysis of experimental data allows us to determine the dependence of changes in the quantitative parameters of the process on the concentration, the influence of the nature of the phosphate ion, the presence of surfactant on the stability of the protective film formed on the metal surface. It was found that among individual phosphate systems, the most high anticorrosive effect manifests orthophosphate sodium. The strength of the protective film depends on the ratio of the components in the systems under study. The inhibitory ability of phosphate compositions increases in the presence of surfactant. With the increase in the hydrogen index of the medium and the general mineralization, the protective effect increases. Along with experimental data, calculations of thermodynamic parameters of the corrosion process were carried out.

Keywords: corrosion, inhibitor, phosphates, degree of protection, depth index.