

УДК 631.82.85

А.С. САГИНЖАН, В.И. КАПРАЛОВА, Ш.Н. КУБЕКОВА, И.А. ТЕМИРГАЛИЕВА

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛИКОФОСФАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ СРЕД

Показана возможность получения растворимых кристаллических силикофосфатов натрия методом термической поликонденсации монофосфатов натрия в присутствии добавок жидкого стекла при температурах 400°С – 600°С, тогда как термическая поликонденсация дигидрофосфата натрия в отсутствии кремнийодержащей добавки протекает с образованием нерастворимой кристаллической соли Мадрелла. Лабораторными испытаниями показана высокая степень антакоррозионного действия растворов синтезированных материалов по отношению к нелегированной стали в водных средах.

Стальные трубопроводы различных систем теплоснабжения относятся к числу морально не стареющих конструкций, срок службы которых определяется лишь сохранностью уложенного в землю металла. Для Казахстана, как и для стран СНГ в целом, весьма актуальной в настоящее время является проблема внутренней коррозии действующих магистральных водопроводов, поскольку, несмотря на нормативные документы, практически все уложенные в землю трубы изготовлены из нелегированной стали без каких-либо внутренних защитных покрытий.

Одним из наиболее экономичных и технологичных методов борьбы с внутренней коррозией стальных водоводов, является антакоррозионная обработка воды специальными реагентами – ингибиторами, которые в настоящее время отечественной промышленностью не выпускаются и в большинстве случаев импортируются из стран ближнего и дальнего зарубежья. При этом только нефтяная отрасль Республики ежегодно расходует тысячи тонн ингибиторов типа «Калнокс», «Nalco», KW и других, основу которых составляют водорастворимые стекловидные полимерные фосфаты, в основном натрия /1/. Из кристаллических полимерных фосфатов практическое применение нашел лишь триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

Однако, при концентрациях, разрешенных санитарно-гигиеническими нормативами к применению в системах коммунально-бытового водоснабжения, как триполифосфат, так и стеклообразные линейные полифосфаты натрия (соли Грэма или «гексаметафосфат» натрия) имеют

низкую эффективность и способны вызывать локальную коррозию металла.

Помимо полифосфатов в питьевом и техническом водоснабжении разрешено использовать для антакоррозионной обработки воды водорастворимые силикаты, а также их композиции с полифосфатом натрия. Однако силикатизация воды требует тщательного контроля pH среды, к тому же в водах с повышенным солесодержанием возможна коагуляция силикатов, что ведет к снижению их рабочей концентрации, а, следовательно, и эффективности ингибирующего действия.

В 90-х годах XX-го века учеными Института химических наук им. А.Б. Бектурова был разработан ряд стеклообразных соединений для антакоррозионной обработки воды систем теплоснабжения, которые представляют собой сополимеры фосфатов с диоксидом кремния, так называемые силикополифосфаты /2-4/, обладающие по данным лабораторных и стендовых испытаний, высоким антакоррозионным действием в водах с различным солесодержанием и практически не влияющие на кислотность среды. Однако, промышленное производство разработанных стеклообразных ингибиторов до сих пор не реализовано из-за ряда трудностей экономического и технологического характера: высокие температуры процесса их получения (свыше 1000°С), требующие специального оборудования и больших энергетических и экономических затрат.

В связи с вышеизложенным, создание новых кристаллических водорастворимых силикофос-

Таблица 1. Растворимость низкотемпературных силикополифосфатов натрия

Содержание SiO <sub>2</sub> в продукте, мол. %	Температура синтеза, °C			
	400	600	800	900
0,0	0,2	8,7	100,0	100,0
4,6	59,1	85,5	91,2	100,0
9,2	96,7	98,9	99,9	100,0

Таблица 2. Скорость коррозии нелегированной стали (Ст3) в растворах силикополифосфата натрия и механической смеси полифосфата и силиката натрия

Состав коррозионной среды	Концентрация ингибитора мг P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /л	Скорость коррозии, мг/см <sup>2</sup> ·сут	Степень защитного действия, Z, %
Вода без добавок, контроль	0,0	0,133	0,0
Смесь полифосфата натрия и жидкого стекла: NaPO <sub>3</sub> + 10 мг/л Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	1,0 5,0 10,0 25,0	0,166 0,190 0,211 0,115	0,0 0,0 0,0 13,5
Смесь полифосфата натрия и жидкого стекла: NaPO <sub>3</sub> + 20 мг/л Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	1,0 5,0 10,0 25,0	0,165 0,165 0,192 0,107	0,0 0,0 0,0 19,5
Синтезированный кристаллический силикофосфат натрия: Na <sub>2</sub> O · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 0,096 · SiO <sub>2</sub>	1,0 5,0 10,0 25,0	0,130 0,119 0,093 0,065	2,2 10,5 30,0 51,1

фатных материалов, получение которых возможно на базе действующего оборудования триполифосфатного производства, исследование их антикоррозионных свойств и возможности использования в качестве ингибиторов коррозии металлов для нейтральных водных сред является важной актуальной задачей.

Для решения данной задачи нами методом термической поликонденсации при температурах 400°; 600°; 800°; 900°C был получен ряд силикополифосфатов натрия с содержанием диоксида кремния 4,6 и 9,2 мол.%. Синтез вели на основе дигидрофосфата натрия, смешивая его с раствором трисиликата натрия (жидкое стекло) в определенных соотношениях. Полученные продукты исследовали на растворимость и антикоррозионные свойства, результаты которых представлены в таблицах 1-2.

Как следует из анализа полученных результатов, уже при температуре 400 °C возможно получение хорошо растворимых (96,7 отн.%) продуктов, тогда как не модифицированный по-

лиофосфат натрия, полученный в этом режиме практически нерастворим (таблица 1). Действительно, как показал анализ ИК-спектров синтезированных продуктов, проведенный на Фурье спектрометре “Nicolet5700” при температурах 400 °C в процессе дегидратации дигидрофосфата натрия без добавок силиката образуется нерастворимая соль Мадрелла – NaPO<sub>3</sub> (полосы поглощения в области 1296; 1161; 1102; 1056; 891; 726; 699; 593; 545; 518; 473 cm<sup>-1</sup>). Тогда как в присутствии силиката натрия ИК-спектр продуктов носит диффузный характер и имеет полосы поглощения, характерные для стеклообразных полифосфатов.

Исследование ингибирующей способности полученных силикополифосфатов натрия, а также растворов механической смеси полифосфата натрия с силикатом проводили в статических условиях при комнатной температуре при свободной аэрации растворов. В качестве исследуемых образцов использовали прямоугольные пластины размером 25×50×0,5 мм, изготовленные из нелеги-

гированной стали марки Ст3. Перед испытаниями образцы зачищали механическим путем, промывали дистиллированной водой, обезжиривали смесью асбеста с водой и доводили до воздушно-сухого состояния в эксикаторе. Образцы подвешивали на капроновых нитях в стаканах емкостью 250 см<sup>3</sup>.

Для количественной оценки антисорбционных свойств силикополифосфатов проводили контрольные испытания в алматинской водопроводной воде без добавок.

О коррозионной стойкости стали в исследуемых растворах судили по изменению массы образцов во времени, по которой рассчитывали скорость коррозии по формуле:

$$V_{\text{кор}} = \frac{(m_0 - m_1) \times 1000}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \times \text{сут},$$

где  $m_0$  – масса пластины до опыта, г;  $m_1$  – масса пластины после удаления коррозионных отложений, г;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – время испытаний, сут.

Полученные данные приведены в таблице 2.

Как следует из анализа полученных результатов (таблица 2), механическая смесь полифосфата с силикатом натрия в области концентраций до 10 мг Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/л в условиях данных испытаний ускоряет скорость коррозии нелегированной стали, а защитное действие проявляется лишь при концентрации полифосфата натрия в смеси выше 25 мг Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/л и не превышает 19,5 %.

Синтезированный силикополифосфат натрия в отличие от механической смеси реагентов, снижает скорость коррозии нелегированной стали. Кроме того, в отличие от механической смеси реагентов, для него практически отсутствует область концентраций, ускоряющих коррозию.

Проведенные исследования показали также, что добавка силикополифосфатов в воду при исследованных концентрациях практически не влияет на ее pH, тогда как использование механической смеси полифосфата с силикатом натрия повышает pH воды практически на единицу.

Следует также отметить, что масса отложений, образующихся на поверхности стальных образцов в растворах силикополифосфатов в 2-3 раза меньше массы коррозионных отложений, образовавшихся в воде с добавками полифосфата натрия и жидкого стекла.

Это свидетельствует о том, что использование силикополифосфата натрия в качестве реагента для антисорбционной обработки воды различных систем водоснабжения не только снижает скорость их внутренней коррозии, но и существенно уменьшит эффект зарастания внутренней поверхности труб продуктами коррозионных отложений, и тем самым, улучшит условия эксплуатации трубопроводов.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения уже при температурах 400 °С хорошо растворимых кристаллических силикополифосфатных материалов, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии нелегированной стали для водных сред. Производство кристаллических силикофосфатных ингибиторов при довольно низких температурах не требует специального оборудования и позволит снизить энергозатраты, а, следовательно, и себестоимость продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Капралова В.И. К вопросу о возможности импортозамещения ингибиторов коррозии металлов продуктами на основе природного и техногенного сырья // Химический журнал Казахстана. 2004. №2. С.59-65.
2. Капралова В.И. Перспективы применения силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов для водных сред // Известия МОН РК. Серия химическая. 2004. №1. С.111-115.
3. Бекенова Г.Б., Капралова В.И., Тапалова А.С., Фишибейн О.Ю., Джусупбеков У.Ж. Полимерные фосфаты цинка, натрия-цинка и силикополифосфаты цинка как ингибиторы коррозии стали в водных средах с повышенным соле содержанием // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. 2000. №1. С.83-87.
4. Жакитова Г.У., Капралова В.И., Фишибейн О.Ю., Джусупбеков У.Ж. Поли- и силикополифосфаты марганца как ингибиторы коррозии стали в водных средах // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. 2000. №3. С.3-9.
5. Капралова В.И., Фишибейн О.Ю., Жакитова Г.У., Джусупбеков У.Ж. Ингибиторы коррозии металлов для водных сред на основе силикополифосфатов // Химический журнал Казахстана. 2005. №4. С.349-361.

## Резюме

Натрийдін ерігіш кристалдық силикофосфаттарын: натрий монофосфаттарының термиялық поликонденсациясы кезінде 400-600°С температурада сұйық шыны катысында алу әдісі ұсынылған. Осы кезде натрий дигидрофосфатының термиялық поликонденсациясы кремний бар қоспалар катысынсыз, ерімейтін Мадрелла кристалдық тұзының пайда болуымен жүреді. Зертханалық жұмыстар нәтижесінде сұлы ортадағы легірленбеген бо-

латпен салыстырғанда синтезді материал ерітінділерінің коррозияға қарсы сапасының жоғары екендігі анықталған.

### **Summary**

The possibility of obtaining soluble crystalline sodium silicophosphates thermal polycondensation of sodium monophosphates in the presence of additives of liquid glass at temperatures of 400–600°C, while the thermal polycon-

densation of sodium dihydrogen phosphate in the absence of silicon-containing additives proceeds with the formation of insoluble crystalline salt Mudrella. Laboratory studies have shown a high degree of corrosion of the solutions of the synthesized materials in relation to non-alloy steel in aqueous media.

*КазНТУ им.К.И. Саппаева,  
г.Алматы*

*Поступила 20.12.2010 г.*