

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СИЛИКОПОЛИФОСФАТНЫХ ПРОДУКТОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

При выполнении экспериментов использовались следующие материалы:

1. дигидромонофосфаты кальция, магния, алюминия, железа, марганца квалификации «ч.»;
2. оксид кремния (IV) квалификации «ч.д.а.»;
3. метасиликат натрия квалификации «ч.»;
4. оксид цинка квалификации «ч.д.а.»;
5. дифосфат аммония квалификации «ч.»;
6. фосфорная кислота, 85% масс., квалификации «х.ч»
7. отходы фосфорного производства - фосфорсодержащие шлаки, полученные на фосфорном заводе при сжигании фосфорных шламов в циклонных печах (г. Тараз). Химический состав используемых шлаков представлен в таблице 4.

Таблица 4. Химический состав фосфорсодержащих шлаков

Место получения шлака	Содержание компонентов, масс. %							R
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣK <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	
АО «Химпром», 1997	59,68	15,25	1,90	18,47	3,96	0,47	0,27	0,87
ОАО «Казфосфор», филиал «Таразфос- фор», 1998	61,15	17,00	1,40	14,00	4,70	0,81	0,87	0,82
ОАО «НОДФОС», 1999	60,62	15,60	2,00	15,33	4,10	1,64	0,71	0,90

8. шлаки силикомарганца. Химический состав приведен в таблице 5.

Таблица 5. Химический состав шлаков силикомарганца

№ шла- ка	Содержание компонентов, масс. %								
	MnO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	ΣK <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O
1	13,5	13,1	1,5	7,2	1,7	39,9	0,5	8,9	10,2
2	48,5	19,2	0,0	0,2	2,8	28,5	0,2	0,6	0,0

Исходные материалы и синтезируемые соединения анализировали на содержание в них оксидов соответствующих металлов, кремния и фосфора.

Оксид фосфора (V) определяли несколькими методами: колориметрически по поглощению желтого фосфорванадиевомолибденового комплекса [245], по поглощению синего, восстановленного аскорбиновой кислотой комплекса фосформолибденовой гетерокислоты [246].

Для определения оксида кальция применяли объемный комплексонометрический метод [247-248].

Содержание оксида магния определяли объемным комплексонометрическим методом [247-249].

Оксид алюминия определяли объемным комплексонометрическим [249] и спектрометрическим методом [250].

Для определения оксида железа применяли спектрофотометрический метод [246].

Содержание марганца в виде MnO определяли фотоколориметрическим методом после окисления персульфатом [246].

Общее содержание оксида кремния определяли весовым методом после обработки образца хлорной кислотой [247], а количество растворенных ортосиликатов – колориметрически с молибдатом аммония в кислой среде [246].

Молекулярный состав синтезированных поли- и силикополифосфатов определяли методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии. Для идентификации образцов применяли ИК- и Раман-спектроскопию.

Анализ шлаков коррозионных отложений и защитных слоев на поверхности стальных образцов проводили химическим, рентгенофазовым анализами [251], а также методом ИК-спектроскопии.

Для получения ИК-спектров исследуемое вещество (0,7-1,0 мг) вводили в навеску бромистого калия (0,25 мг) и после тщательного перемешивания прессовали в таблетку. Запись инфракрасных спектров поглощения производили на двухлучевом спектрофотометре “Specord M- 80”, а также Фурье спектрометре “Nicolet 5700” в области 400-3600  $\text{см}^{-1}$ .

Спектры комбинационного рассеяния света образцов записывали на спектрофотометре “Ramanog HG 2S” в области 400-2000  $\text{см}^{-1}$ .

Дифрактограммы твердых продуктов получали путем дифракции рентгеновских лучей, проходящих через кристалл [251] на дифрактометре “Дрон – 3” с использованием  $\text{Co} - \text{K}\alpha$  - излучения.

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  водных растворов образцов при pH 10-12 записывали на спектрометре WP-80 фирмы “Brucker”.

## 2.2 Методика проведения экспериментов

Полифосфат натрия в форме соли Грэма получали путем плавления дигидромонофосфата натрия и последующей закалки расплава резким охлаждением на медной пластине [53].

Необходимые для проведения экспериментов ультрафосфаты кальция с  $R=0,75-0,90$  получали плавлением смесей дигидромонофосфата кальция с дифосфатом аммония в стеклоуглеродных тиглях при температурах  $1050-1100^{\circ}\text{C}$  в течении 15 минут [252], а полифосфат кальция с  $R=1,06$  путем плавления дигидромонофосфата кальция при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут с последующей резкой закалкой расплава.

Силикополифосфаты кальция синтезировали на основе ультра- и полифосфатов кальция и аморфного оксида кремния, полученного высушиванием кремниевой кислоты при  $900^{\circ}\text{C}$ . Температура синтеза –  $1080-1100^{\circ}\text{C}$ , время – 30 мин. Для фиксации стеклофазы во всех случаях расплавы резко охлаждали на металлической пластине [26].

Состав продуктов, синтезированных в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  приведен в таблице 6.

Молекулярную структуру полученных стекол исследовали методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии их водных растворов, предварительно переводя кальцийсодержащие фосфаты в натриевые путем обменной реакции с оксалатом аммония. Для идентификации структуры образцов применяли также ИК- и Раман-спектроскопию.

Из полученных данных следует, что продукты с  $R=1,06$  представляют собой линейные полимеры, длина цепи которых определяется составом стекла (таблица 6), что подтверждается анализом их Раман-спектров, которые содержат две основные колебательные полосы в области  $700\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{POP}$ ) и  $1150-1170\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{PO}_2$ ) характерные для линейных полифосфатов (рисунок 3, кривая 1).

Раман-спектры ультрафосфатов кальция с  $R=0,75-0,90$  отличаются наличием третьей полосы в области  $1300\text{ см}^{-1}$ , характеристичной симметричным валентным колебаниям связей P-O точек разветвления (рисунок 3, кривые 2-3), причем с увеличением R от 0,75 до 0,90 интенсивность этой полосы снижается, что свидетельствует об уменьшении числа точек разветвления, а, следовательно, увеличении длины цепи фосфатных фрагментов, что и подтверждается данными ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии (таблица 3, образцы № 1,5,9).

Так как ультрафосфаты в области составов  $R=0,75-0,90$  обладают близкой структурой фосфатного аниона (таблица 6) и их свойства в первом приближении не зависят от соотношения оксида металла к пентаксиду

фосфора, то для синтеза смешанных полифосфатов кальция-натрия было выбрано одно значение  $R=0,86$ .

Таблица 6. Состав продуктов, синтезированных в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

№ об-раз-ца	Содержание компонентов в шихте, мол. %			$R_{\text{теор}}$	Средняя степень полимеризации, $\bar{n}$
	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$		
1.	42,86	57,14	0,0	0,75	18,0
2.	42,00	56,00	2,0	0,75	22,1
3.	40,71	54,29	5,0	0,75	18,3
4.	38,57	51,43	10,0	0,75	8,8
5.	36,43	48,57	15,0	0,75	8,8
6.	46,24	53,76	0,0	0,86	19,2
7.	45,32	52,68	2,0	0,86	22,3
8.	43,93	51,07	5,0	0,86	12,6
9.	41,62	48,38	10,0	0,86	11,8
10.	39,30	45,70	15,0	0,86	10,6
11.	47,37	52,63	0,0	0,90	29,0
12.	46,42	51,78	2,0	0,90	18,0
13.	45,00	50,00	5,0	0,90	17,2
14.	42,63	47,37	10,0	0,90	12,5
15.	40,26	44,74	15,0	0,90	8,7
16.	51,46	48,54	0,0	1,06	38,6
17.	50,43	47,57	2,0	1,06	22,6
18.	48,89	46,11	5,0	1,06	19,2
19.	46,31	43,69	10,0	1,06	11,4
20.	43,74	41,26	15,0	1,06	10,7

Стеклообразные ультрафосфаты кальция-натрия с  $R=0,86$  и различным соотношением  $\text{CaO:Na}_2\text{O}$  синтезировали на основе полифосфатов натрия, кальция и дифосфата аммония путем проплавления смеси указанных компонентов при  $1000^\circ\text{C}$  в течении 15 минут в платиновых тиглях, а стеклообразные силикофосфаты кальция-натрия ультрафосфатного состава синтезировали на основе двойного ультрафосфата кальция-натрия с соотношением  $\text{CaO:Na}_2\text{O}=1:0,2$  и аморфного диоксида кремния [26]. Состав полученных образцов приведен в таблицах 7 и 8.

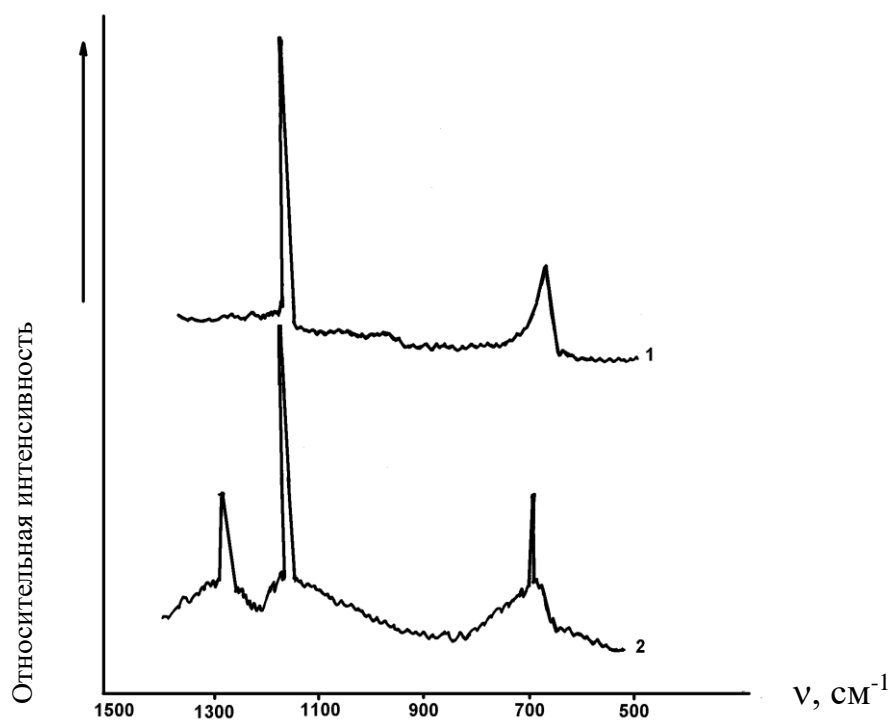


Рис. 3. Раман-спектры конденсированных фосфатов кальция  
1 – R=1,06; 2 – R=0,86

Таблица 7. Химический состав ультрафосфатов кальция-натрия с R=0,86

Содержание компонентов в пересчете на оксиды, мол.%			Соотношение CaO:Na <sub>2</sub> O
CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
37,73	8,11	54,16	1 : 0,2
22,94	22,90	54,16	1 : 1,0
18,30	27,54	54,16	1 : 1,5
13,10	32,74	54,16	1 : 2,5

Таблица 8. Химический состав силикофосфатов кальция-натрия  
ультрафосфатного состава с R=0,86

Содержание компонентов в пересчете на оксиды, мол.%				Соотношение CaO:Na <sub>2</sub> O
CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	
33,94	6,82	50,87	8,37	1 : 0,2
30,97	6,31	46,54	16,17	1 : 0,2

25,60	5,42	38,72	30,28	1 : 0,2
-------	------	-------	-------	---------

Поли- и силикополифосфаты кальция с добавками алюминия и железа с  $R=0,86$  были получены плавлением смеси полифосфатов кальция, алюминия и железа с дифосфатом аммония и аморфным оксидом кремния в стеклоуглеродных тиглях при температуре 1080-1100°C, время выдержки расплава – 30 мин.

Полифосфат марганца получали плавлением дигидромонофосфата марганца в платиновых тиглях при температурах 1100°C и выдержке расплава 40 минут [68, 131].

Полифосфаты натрия-марганца синтезировали на основе полифосфатов натрия и марганца в стеклоуглеродных тиглях при температуре 800°C в соотношении  $Na_2O:MnO=1:1; 2:1; 9:1$ .

Силикополифосфаты марганца получали сплавлением полифосфата марганца и аморфного диоксида кремния при температуре синтеза 1100°C и времени выдержки расплава 1 час. Для фиксации стеклофазы во всех случаях расплавы охлаждали на медной пластине [130].

Состав полученных продуктов приведен в таблицах 9 и 10.

Для идентификации структуры образцов также как в случае кальцийсодержащих фосфатов применяли ЯМР<sup>31</sup>P, ИК- и Раман-спектроскопию.

Следует отметить, что ИК-спектры всех исследуемых фосфатов независимо от катиона содержат полосы поглощения в области 730-750 см<sup>-1</sup> и 920-970 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным симметричным и асимметричным колебаниям P-O-P-связи и полосы поглощения в области 1000-1100 и 1250-1290 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям срединных групп PO<sub>2</sub> (рисунок 4).

Таблица 9. Состав продуктов, синтезированных в системе MnO- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>

Содержание компонентов						R=MnO/ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Средняя степень полимери- зации, $\bar{n}_{\text{эксп}}$
масс. %			мол. %				
MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>		
34,27	65,73	0,00	51,05	48,95	0,00	1,04	42,0
34,18	64,08	1,74	48,07	46,93	5,00	1,02	28,5
33,14	63,49	3,37	45,11	44,89	10,00	1,00	11,0
32,37	62,57	5,06	45,48	44,52	15,00	1,02	7,0

Введение кремния в состав стекла снижает интенсивность полос поглощения в области  $730\text{-}750\text{ см}^{-1}$  и  $920\text{-}970\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об уменьшении средней длины фосфатной цепи (рисунок 4, кривые 2-4).

Таблица 10. Состав продуктов, синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{O-MnO-P}_2\text{O}_5$

Содержание компонентов, мол. %			Соотношение $\text{MnO}:\text{Na}_2\text{O}$	$R=\Sigma\text{Na}_2\text{O}, \text{MnO}/\text{P}_2\text{O}_5$	Средняя степень полимеризации, $\bar{n}_{\text{эксп}}$
MnO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$			
0,00	50,04	49,96	-	1,002	78,0
4,80	45,30	49,90	1 : 9	1,004	72,0
16,87	33,84	49,29	1 : 2	1,029	51,0
24,37	26,73	48,90	1 : 1	1,045	44,0

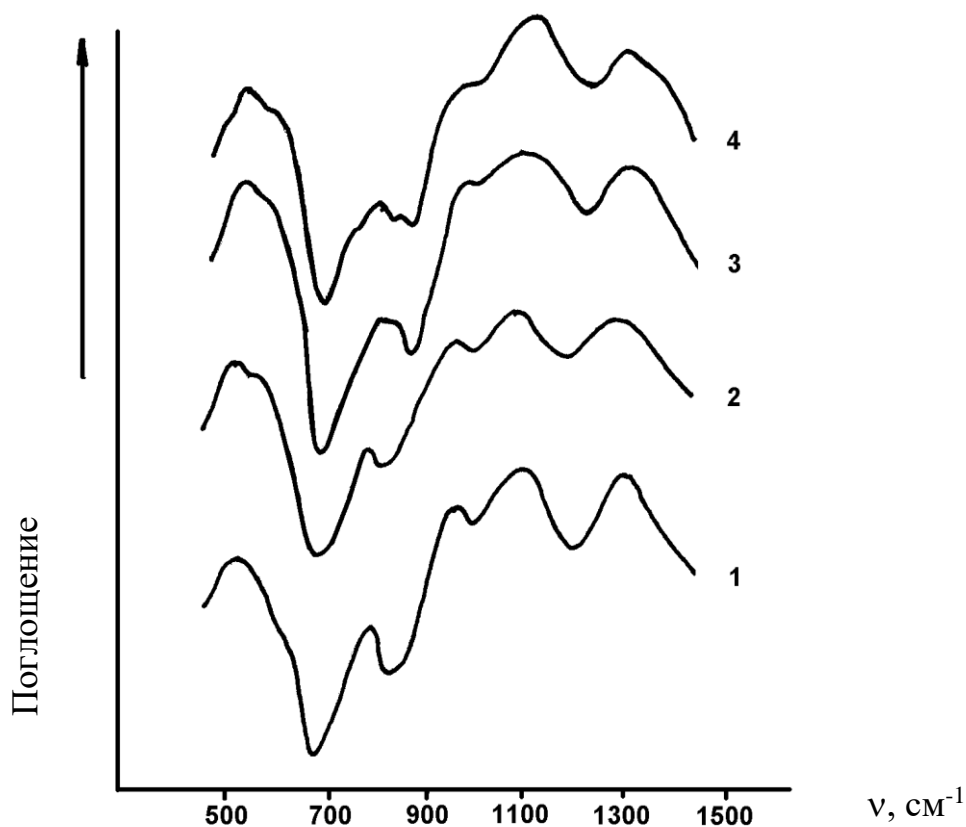


Рис. 4. ИК-спектры продуктов, синтезированных в системе  $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ : 1 –  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ . Содержание  $\text{SiO}_2$  (мол. %) в продуктах: 2 – 3,0; 3 – 5,6; 4 – 8,6.

Как ИК-, так и Раман-спектры смешанных фосфатов марганца-натрия практически идентичны (рисунок 5) и свидетельствуют о том, что данные продукты являются линейными полимерами.

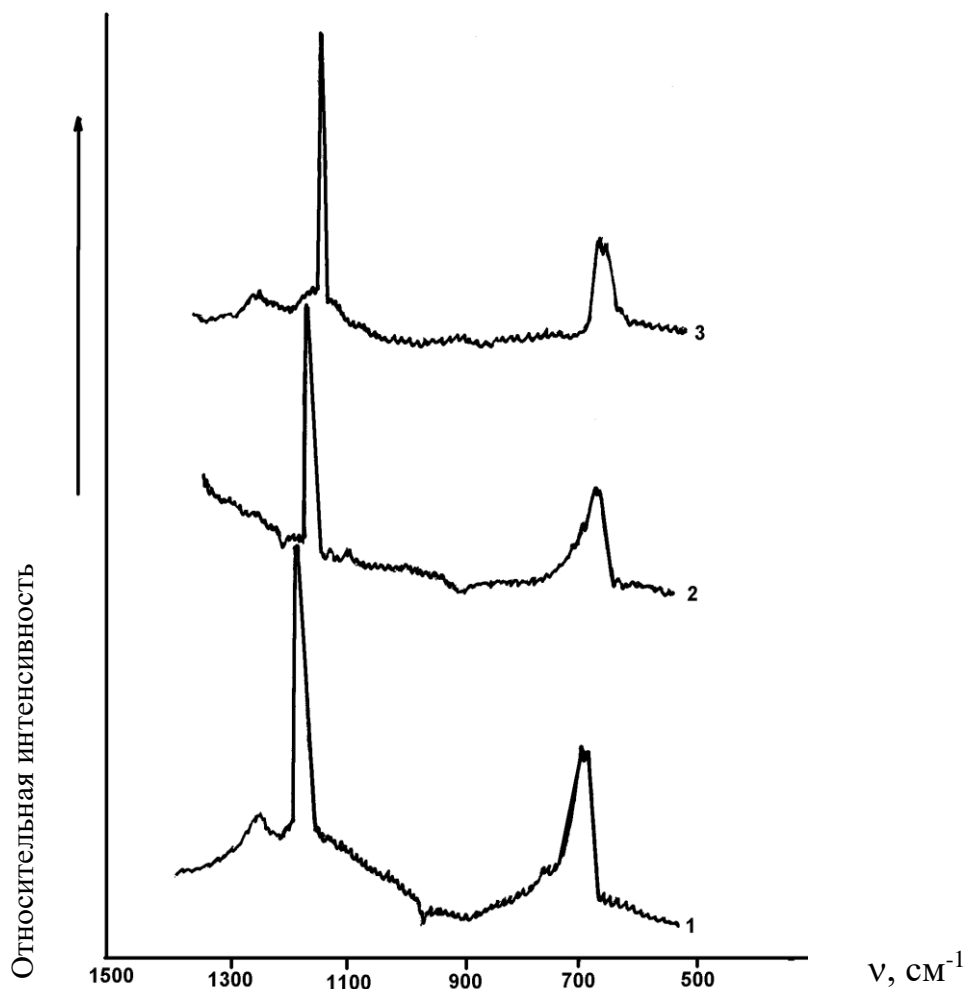


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света продуктов, синтезированных в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ :  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ ; 2 –  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{NaPO}_3$ .

Полифосфат цинка получали из фосфорной кислоты и оксида цинка, взятых в соотношении из расчета образования  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  с  $R=1,0$  согласно методике [56].

На основе полифосфатов цинка  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  и натрия  $\text{NaPO}_3$  были синтезированы полифосфаты цинка-натрия с соотношением  $\text{ZnO}:\text{Na}_2\text{O}=(1:1)\div(1:8)$  и силикополифосфаты цинка и цинка-натрия с содержанием  $\text{SiO}_2$  от 5 до 15 мол.% (таблица 8). Смеси заданного состава



сплавляли в стеклоуглеродных тиглях при 1000-1100<sup>0</sup>С в течение 15-60 минут с последующей закалкой расплава [129].

В качестве кремнийсодержащего компонента использовали аморфный диоксид кремния, полученный высушиванием кремниевой кислоты при 900<sup>0</sup>С.

Кроме того, на основании известной диаграммы состояния системы Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaPO<sub>3</sub> [61], содержащей две эвтектики, отвечающие температурам 565<sup>0</sup>С и 690<sup>0</sup>С, с целью снижения энергетических затрат при получении, были также синтезированы стекла, соответствующие первому эвтектическому составу (Na<sub>2</sub>O: ZnO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=3,35:1:4,35), и силикополифосфаты на его основе, которые синтезировали при 750<sup>0</sup>С и времени выдержки 15-60 минут. Состав полученных продуктов приведен в таблице 11.

Таблица 11. Химический состав продуктов, полученных в системе Na<sub>2</sub>O-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- SiO<sub>2</sub>

Состав фосфата, мол. %				Степень полимеризации и фосфата, ñ	Соотношение Na <sub>2</sub> O:ZnO
ZnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub> общ.		
50,0	0,0	50,0	0,0	42,0	-
47,5	0,0	47,5	5,0	22,3	-
45,5	0,0	45,0	10,0	12,8	-
42,5	0,0	42,5	15,0	8,6	-
25,0	25,0	50,0	0,0	66,0	1,00:1
11,5	38,5	50,0	0,0	68,0	3,35:1
10,0	40,0	50,0	0,0	70,0	4,00:1
7,2	42,8	50,0	0,0	70,0	6,00:1
5,5	44,5	50,0	0,0	70,0	8,00:1
11,0	36,5	47,5	5,0	12,0	3,35:1
10,0	35,0	45,0	10,0	8,3	3,35:1
10,0	32,5	42,5	15,0	5,8	3,35:1

Все полученные продукты с введением SiO<sub>2</sub> визуально представляют собой гомогенные, бесцветные, прозрачные стекла. Анализ спектров ЯМР <sup>31</sup>P водных растворов исследованных силикополифосфатов цинка показал, что средняя степень полимеризации фосфатного аниона, также как и в случае силикополифосфатов кальция и марганца, снижается с ростом содержания SiO<sub>2</sub> в стекле (рисунок 6, таблица 11).

Наличие Si-O-P-связи в структуре синтезированных силикополифосфатов кальция, марганца и цинка, подтверждается данными спектроскопического исследования. Так, методом Раман-спектроскопии стекол установлено

(рисунок 7), что, кроме колебательных полос при 700 ( $\nu_s\text{POP}$ ) и 1206 ( $\nu_s\text{PO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ , характеристических для исходных полимерных фосфатов, в силикополифосфатах дополнительно появляется Раман-полоса при 640-643  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением содержания диоксида кремния в стекле. Эта полоса отнесена нами к колебаниям Si-O-P-связи [132].

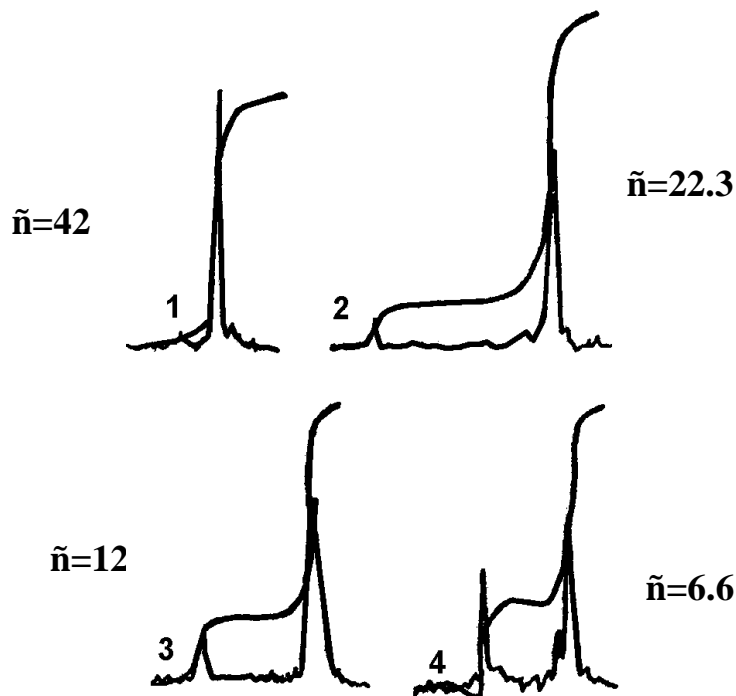


Рис. 6. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  водных растворов силикополифосфатов цинка. Содержание  $\text{SiO}_2$ , мол. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15



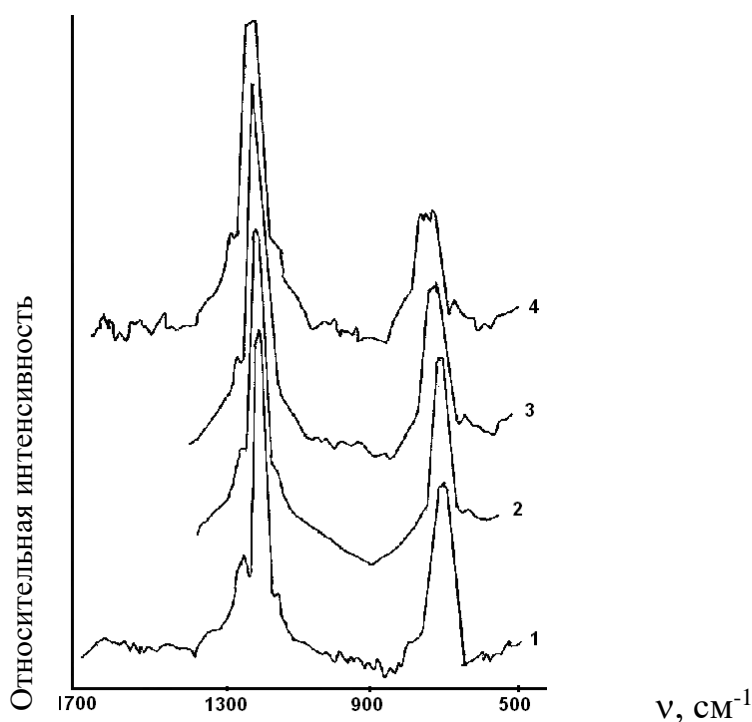


Рис.7. Раман-спектры поли- и силикополифосфатных стекол цинка. Содержание  $\text{SiO}_2$ , мол. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.

Также следует отметить уменьшение интенсивности полосы симметричных валентных колебаний P-O-P-связей ( $700 \text{ см}^{-1}$ ) в силикополифосфатах и сдвиг этой полосы в высокочастотную область, что свидетельствует об укорочении фосфатной цепи и согласуется с данными ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

Растворимость синтезированных поли- и силикополифосфатов определяли по содержанию водорастворимой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата [253], путем растворения в течение 1-10 суток в 100 мл воды 1 г средней пробы. Затем фильтрат анализировали на содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  колориметрическим методом.

Исследование ингибирующей способности растворов поли- и силикополифосфатов проводили в статических условиях [254] при температурах  $25-45^\circ\text{C}$  при свободной аэрации растворов. В качестве исследуемых образцов использовали прямоугольные пластины размером  $25 \times 50 \times 0,5$  мм, изготовленные из малоуглеродистой стали Ст 0,8 кп. Перед испытаниями образцы зачищали механическим путем, промывали дистиллированной водой, обезжиривали ацетоном и доводили до воздушно-сухого состояния в эксикаторе. Образцы подвешивали на капроновых нитях в стаканах емкостью  $250 \text{ см}^3$ .

Коррозионной средой служили растворы поли- и силикополифосфатов, концентрации которых в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляли 2,0-100,0 мг/л. При испытаниях в водах с общим солесодержанием менее 500 мг/л все растворы

готовили на алматинской водопроводной воде (жесткость – 4,4 мг-экв/л; щелочность – 3,0 мг-экв/л; рН 7,6). Для количественной оценки защитной способности поли- и силикополифосфатов проводили контрольные испытания в воде без добавок.

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

$$v_{\text{кор}} = \frac{(m_0 - m_1) \times 1000}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \times \text{сут} \quad (37)$$

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.

Скорость формирования коррозионных отложений ( $v_{\text{обр}}$ ) на стальной поверхности рассчитывали по формуле

$$v_{\text{обр}} = \frac{m_{\text{кор.отл.}}}{S \times \tau}, \text{ мг/см}^2 \times \text{сут} \quad (38)$$

где  $m_{\text{кор.отл.}}$  – масса коррозионных отложений на стальной пластине, мг

$S$  и  $\tau$  – те же величины, что и в формуле (37)

Защитную способность ( $Z$ , %) определяли по формуле

$$z = \frac{\Delta m - \Delta m_1}{\Delta m} \times 100\% \quad (39)$$

где  $\Delta m$  – коррозионные потери образца в растворе без добавок ингибитора, г

$\Delta m_1$  – коррозионные потери образца в растворе с добавками ингибитора, г.

Поскольку основным источником водоснабжения большинства регионов Казахстана являются поверхностные водоисточники (реки, озера и др.), имеющие повышенную концентрацию солей, в том числе активаторов коррозии – сульфат- и хлорид-ионов, то было проведено предварительное исследование коррозионной стойкости стали в водах с общим солесодержанием более 1000 мг/л и повышенным содержанием сульфат- и хлорид-ионов на модельных растворах сульфата  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и хлорида натрия  $\text{NaCl}$ . При этом концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  -ионов изменялась в пределах от 100 до 1000 мг/л. результаты исследований приведены в таблице 12 и на рисунке 8.

Таблица 12. Весовые изменения и потеря массы образцов в модельных растворах сульфата и хлорида натрия в зависимости от их концентрации

(время испытания 11 суток, площадь поверхности образца 26,8 см<sup>2</sup>)

Коррозионная среда	Масса образцов, г			Потеря массы, Δm, мг	Масса отложений на образце, мг
	До опыта	После опыта	После снятия коррозионных отложений		
Вода дистиллированная (контроль)	7,6912	7,6726	7,6205	70,7	52,1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мг/л					
100	6,8927	6,8715	6,8190	73,7	52,5
250	6,9650	6,9438	6,8884	76,6	55,4
500	7,1871	7,1609	7,0898	97,3	71,1
750	6,8592	6,8502	6,7412	118,0	109,0
1000	6,8776	6,8663	6,7508	126,8	115,5
NaCl, мг/л					
100	6,5976	6,5747	6,5033	94,3	71,4
250	6,8884	6,8595	6,7852	103,2	74,3
500	6,9842	6,9505	6,8692	115,0	81,3
750	6,9740	6,9331	6,8560	118,0	77,1
1000	6,9337	6,8898	6,8119	121,8	77,9

$V_{кор}$ , мг/см<sup>2</sup>·сут

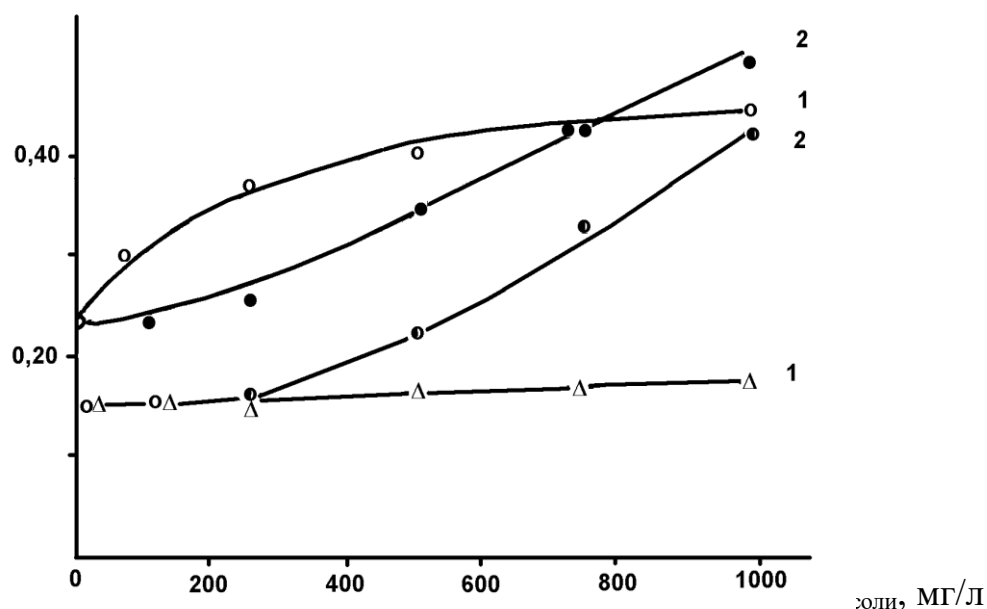


Рис. 8. Зависимость скоростей коррозии и солеотложения от концентрации сульфат- и хлорид-ионов.

Скорость коррозии стали в растворах: 1 – NaCl; 2 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

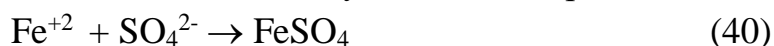
Скорость образования солеотложения в растворах: 1' – NaCl; 2' – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Из анализа полученных данных видно, что скорость коррозии стали в растворах, содержащих хлорид-ионы, резко возрастает в области концентраций до 250 мг/л (рисунок 8, кривая 1). Дальнейшее увеличение концентрации хлорид-ионов в меньшей степени влияет на скорость коррозии металла.

Количество отложений на поверхности металла небольшое и сопоставимо с массой отложений, образующихся на металле в дистиллированной воде. В растворах сульфатов наблюдается прямо противоположная картина. Так, в присутствии сульфат-ионов в концентрации до 250 мг/л слабо влияет на скорость коррозии. Тогда как увеличение концентрации до 1000 мг/л увеличивает скорость коррозии в 2,2 раза (рисунок 8, кривая 2).

Также в 3 раза возрастает масса коррозионных отложений, сформировавшихся на поверхности образца. Визуальными наблюдениями установлено, что коррозия стали в растворах хлорида натрия носит более равномерный характер, тогда как в случае сульфата на поверхности образцов наблюдается локальная коррозия. Увеличение скорости коррозии стали в растворах сульфатов и хлоридов можно объяснить как увеличением электропроводности коррозионной среды, так и образованием растворимых солей железа.

При этом в отличие от сульфата хлорид-ион, адсорбируясь на продуктах коррозии взаимодействует с ними по всей поверхности. Тогда как для сульфат-иона, вследствие его размеров и пространственной конфигурации это взаимодействие происходит вблизи лишь анодных участков поверхности:



Это ведет к развитию язвенной коррозии и способствует обрастанию поверхности металла коррозионными отложениями.

Исследование ингибирующего действия полифосфата натрия  $\text{NaPO}_3$  в водах с повышенным солесодержанием и высокой концентрацией сульфат- и хлорид-ионов показало (рисунок 9), что защитный эффект проявляется лишь при концентрациях ингибитора более 100 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ /л. То есть, для систем коммунально-бытового водоснабжения, транспортирующих воду с содержанием сульфат- и хлорид-ионов более 500 мг/л (реки Сырдарья и др.), использование полифосфата натрия в концентрациях 1-10 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ /л, разрешенных к применению в тепловодоснабжении Республики Казахстан, не даст желательного эффекта.

$$V_{\text{кор}}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{сут}$$

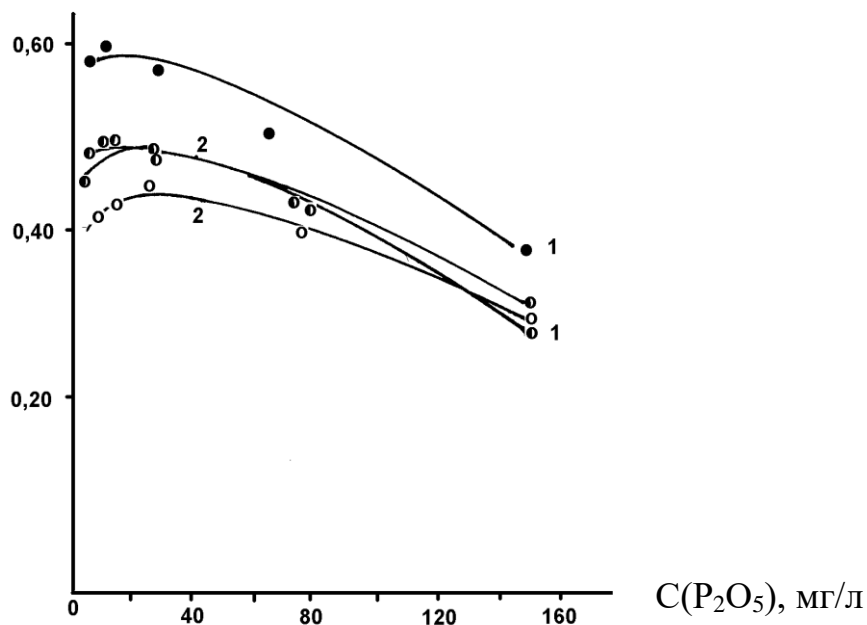


Рис. 9. Зависимость скорости коррозии стали в хлорид- и сульфатсодержащих водных средах от концентрации полифосфата натрия.

Концентрация (мг/л) NaCl: 1 – 250,0; 1' - 1000,0;

Концентрация (мг/л) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 2 – 250,0; 2' - 1000,0.

В системах промышленного водоснабжения возможно использование полифосфата натрия в концентрациях 100 мг/л и более, однако это может существенно повысить стоимость антикоррозионной обработки воды.

Таким образом, необходимость создания новых более эффективных составов ингибиторов вытекает уже непосредственно из состава воды большинства поверхностных водоисточников Казахстана.

При изучении таких свойств модифицированных стеклообразных конденсированных фосфатов, как растворимость и ингибирующее действие, зависящих от их состава, использовали методы математического планирования эксперимента, а именно, симплекс-решетчатые планы Шеффе [255-256], согласно которым свойства синтезированных фосфатов можно описать приведенным полиномом общего вида

$$\begin{aligned}
 y = & \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \\
 & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijjk} x_i x_j^2 x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijkk} x_i x_j x_k^2 + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} b_{ijkl} x_i x_j x_k x_l \quad (41)
 \end{aligned}$$

Поскольку в работе исследовали влияние добавок оксидов кремния, алюминия и железа на свойства ультрафосфатов кальция, то в качестве

уравнения регрессии в данном случае был выбран приведенный полином четвертого порядка

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + \gamma_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + \gamma_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + \gamma_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + \delta_{12}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \delta_{13}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + \delta_{23}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + b_{1123}x_1^2x_2x_3 + b_{1223}x_1x_2^2x_3 + b_{1233}x_1x_2x_3^2 \quad (42)$$

для построения которого использовали следующую матрицу планирования (таблица 13). Число опытов в матрице равно 15.

Таблица 13 - Матрица планирования для {3,4}-решетки

№ опыта	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y
1	1	0	0	y <sub>1</sub>
2	0	1	0	y <sub>2</sub>
3	0	0	1	y <sub>3</sub>
4	½	½	0	y <sub>12</sub>
5	½	0	½	y <sub>13</sub>
6	0	½	½	y <sub>23</sub>
7	¾	¼	0	y <sub>1112</sub>
8	¼	¾	0	y <sub>1222</sub>
9	¾	0	¼	y <sub>1113</sub>
10	¼	0	¾	y <sub>1333</sub>
11	0	¾	¼	y <sub>2223</sub>
12	0	¼	¾	y <sub>2333</sub>
13	½	¼	¼	y <sub>1123</sub>
14	¼	½	¼	y <sub>1223</sub>
15	¼	¼	½	y <sub>1233</sub>

Для проверки адекватности полученного уравнения регрессии дополнительно ставили опыты в контрольных точках, координаты которых определялись условиями эксперимента. Проверку адекватности проводили с использованием t-критерия Стьюдента

$$t = \frac{|y_{\text{эсп}} - y_{\text{расч}}|}{S_y \sqrt{1 + \xi}} \sqrt{n} < t_{\text{табл}} \quad (43)$$

где n – число параллельных опытов в каждой точке

S<sub>y</sub><sup>2</sup> - среднеквадратичная ошибка опыта

ξ - изолинии, зависящие от положения сплава на концентрационном треугольнике

t<sub>табл</sub> – табличное значение критерия Стьюдента при уровне значимости для всех случаев p=0,05.

Защитные свойства фосфатных покрытий определяли с помощью капельной пробы Г.В.Акимова [257]. На поверхность металла со сформированной защитной пленкой наносили 2-3 капли раствора, содержащего 40 мл 0,5 м CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O; 20 мл 10 % - ного NaCl и 0,8 мл 0,1 н



НСІ и определяли время до изменения цвета капли от сине-голубого до красновато-желтого.

Электрохимические реакции, протекающие на границе раздела фаз «металл – раствор фосфата» исследовали путем снятия поляризационных кривых потенциометрическим методом [258-259] при помощи потенциостата П-5848 в статических условиях. Схема термостатированной электрохимической ячейки с рабочим объемом 500 мл приведена на рисунке 10. В качестве рабочего электрода использовали плоский образец, изготовленный из стали марки Ст3 с площадью рабочей поверхности 2 см<sup>2</sup>. Нерабочую поверхность образца и часть токопроводящего провода изолировали покрытием из эпоксидной смолы с отвердителем. Обновление поверхности рабочего электрода перед снятием поляризационных кривых проводили механическим способом: зачищали микронной шкуркой до гладкой однородной поверхности, обезжировали ацетоном и затем промывали дистиллированной водой. Потенциал рабочего электрода смещали от стационарного в катодную и анодную области.

При этом, вначале снимали катодную ветвь для удаления возможных оксидных пленок и стандартизации поверхности образцов. Электродом сравнения, относительно которого измеряли потенциал исследуемого электрода, служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом - платиновый. Анодные и катодные поляризационные кривые снимали при комнатной температуре после установления стационарного потенциала в непрерывно перемешиваемой среде. Зависимость плотности тока ( $i$ ) от потенциала ( $\varphi$ ) строили в полулогарифмических координатах.

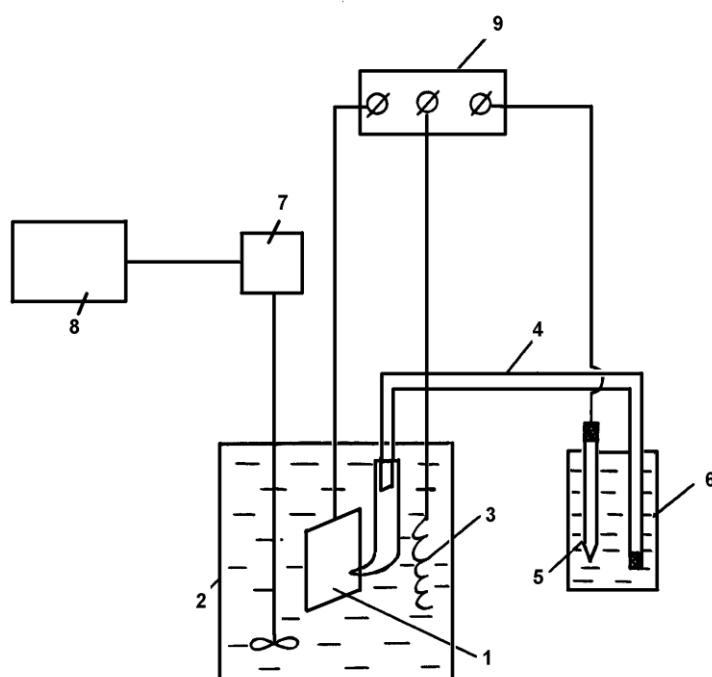


Рис. 10. Термостатированная электрохимическая ячейка для поляризационных измерений: 1 – исследуемый образец; 2 – электрохимическая ячейка;

3 – вспомогательный платиновый электрод; 4 – электрохимический ключ с капилляром Габера-Луггина; 5 – хлорсеребряный электрод сравнения; 5 – стакан с насыщенным раствором KCl; 7 – мешалка; 8 – блок питания Б5-45А; 9 – клеммы потенциостата.

Для каждой экспериментальной точки поляризационной кривой проводили по три параллельных измерения, что позволило получить достоверные результаты.

Количество микроскопических водорослей, обуславливающих биообрастание внутренней поверхности подводящих трубопроводов и сетевых горизонтальных водоподогревателей исследовали методом определения биохимического потребления кислорода (БПК<sub>5</sub>), поскольку фитопланктон является источником биогенного кислорода и разность в концентрации кислорода до и после инкубации исследуемого объема воды при стандартных условиях будет свидетельствовать о наличии или отсутствии в изучаемой воде микроорганизмов.

Определение БПК проводили стандартным методом [246] при продолжительности инкубационного периода равной 5 суткам при 20°C без доступа света и воздуха. Отобранную, доведенную до требуемой температуры и соответственно разбавленную пробу воды (1 л) продували кислородом в течение 3-4 минут, после чего подачу кислорода прекращали, а аэрированную пробу оставляли на 10 минут для удаления нерастворенного кислорода. Затем с помощью сифона пробу разливали в кислородные склянки емкостью 250 см<sup>3</sup>. В 2-х склянках проводили определение начальной концентрации кислорода методом иодометрического титрования по Винклеру [118], а остальные помещали в термостат, установленный на 20°C с допустимым отклонением 1°C на 5 суток. После периода инкубации снова определяли кислород. Разбавляющую воду готовили в день применения путем прибавления к 1 л дистиллированной воды 1 мл фосфатного буферного раствора с pH = 7,2, 1 мл 0,1М раствора сульфата магния, 0,1 М раствора хлорида кальция и 1 мл 0,001 М раствора хлорида железа (III). Расчет БПК<sub>5</sub> проводили по формуле:

$$X_{[O]} = (a - b)/V_a, \text{ мг/л} \quad (44)$$

где: a - концентрация кислорода в обработанной пробе в начале определения, мг/л ("нулевой" день);

b - концентрация кислорода в обработанной пробе на пятый день, мг/л;

V<sub>a</sub> - объем пробы в 1 л смеси пробы и разбавляющей воды, л

