

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты

ӘОЖ 620.193 66.097.8

Қолжазба құқығында

Отарова Венера Әділбекқызы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы

Мырыштың модифицирленген полифосфаттар негізінде коррозияға қарсы материалдарды синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу

Дайындау бағыты

7M07110 - Химиялық процестер және химиялық материалдар өндірісі

Ғылыми жетекші,
ХПЖӨЭ кафедрасының
менгерушісі, т.ғ.к., доцент

Ш.Н. Кубекова
(қолы)

“ 22 ” 06 2022 ж.

Пікір беруші,
Ә.Б. Бектұров атындағы ХФИ
жетекші ғылыми қызметкері,

Т.ғ.к.
Р.А. Қайынбаева
(қолы)

“ 22 ” 06 2022 ж.

Норма бақылаушы,
техника ғылымдарының
магистрі, сениор-лектор
А. Далбанбай

(қолы)
“ 06 ” 06 2022 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

ХПЖӨЭ кафедрасының
менгерушісі, т.ғ.к., доцент

Ш.Н. Кубекова
(қолы)
“ 22 ” 06 2022 ж.

Алматы 2022



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Қ. Тұрысов атындағы Геология және мұнай-газ ісі институты

Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы

7М07110 - Химиялық процестер және химиялық материалдар өндірісі

БЕКІТЕМІН

ХПЖӨЭ кафедрасының

менгерушісі, т.ғ.к., доцент

Ш.Н. Кубекова



2022 ж.

**Магистрлік диссертация арындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Отарова Венера Әділбекқызы

Тақырыбы: Мырыштың модифицирленген полифосфаттар негізінде коррозияға қарсы материалдарды синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу

Университет Ректорының 2020 жылғы "03" қараша №2021-м бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2022 жылғы "24" маусым

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері: ғылыми – техникалық әдебиеттерге шолу, зерттеу тәжірибесі кезінде жиналған тәжірибелер

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

- а) Ингибитор ретінде танымал бейорганикалық заттарға талдамалық шолу және бастапқы реагенттер мен реактивтер сипаттамасы;
- б) Химиялық зертханада мырыш-натрий полифосфаттарының алу әдістемесін жасау және химиялық қасиеттерін зерттеу;
- в) Модификацияланған мырыш полифосфаттарының коррозияға қарсы қорғаныстық әсерінің мүмкіндігін бағалау.

Ұсынылатын негізгі әдебиет:

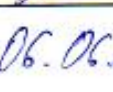
1 Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей / 2-е изд., перераб., доп. – М.: Новости теплоснабжения. – 2008. – 288 с.

2 Ahmad Z. Chapter 6 - corrosion control by inhibition / Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control.-2006, Pages 352-381

**Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Магистрлік диссертация жұмысының тақырыбы бойынша ғылыми-техникалық әдебиеттерге шолу	04.06.2021	Орындалды
Диссертация тақырыбына байланысты зерттеу әдіс-тәсілдерін өңдеу	30.11.2021	Орындалды
Тәжірибелік зерттеу бөлімі. Нәтижелерді өңдеу	15.04.2022	Орындалды
Магистрлік диссертацияны рәсімдеу	15.05.2022	Орындалды

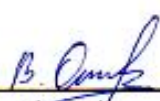
Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Негізгі бөлім	ХПЖӨЭ кафедрасының меңгерушісі, т.ғ.к., доцент, Ш.Н. Кубекова	30.11.21	
Тәжірибелік бөлімі	ХПЖӨЭ кафедрасының меңгерушісі, т.ғ.к., доцент, Ш.Н. Кубекова	15.04.22	
Норма бақылау	Техника ғылымдарының магистрі, сениор-лектор А. Далбанбай	15.05.22	

Ғылыми жетекші


(қолы) Ш.Н. Кубекова

Тапсырманы орындауға алған білім алушы


(қолы) В.Ә. Отарова

Күні "03" қараша 2020

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертацияда болат су құбырларын ішкі коррозиядан қорғаудың ең тиімді және технологиялық қарапайым әдістерінің бірі ингибиторлық қорғау әдісіне назар аударылады. Қазіргі таңда, қолданылатын коррозияға қарсы материалдар бір қала аумағында немесе әртүрлі аудандарда әрдайым жоғары қорғаныс әсерін бере бермейді. Әдетте, іс жүзінде бұл мәселе реагенттің дозасын арттыру арқылы шешілгенімен қажетті нәтиже бермейді. Сондықтан қолдану жағдайларының кең ауқымында жоғары қорғаныс әсерін қамтамасыз ете алатын немесе қолданыстағы композициялардың сапасын жақсартатын жаңа ингибиторлық композициялар жасау қажет.

Жұмыстың мақсаты – мырыштың модифициленген полифосфаттары негізінде алынған коррозияға қарсы материалдардың қасиеттерін және ингибиторлық әсерін зерттеу.

Жұмысқа кіріспе, үш тарау, қорытынды, пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымша кіреді.

Кіріспеде тақырыптың өзектілігі негізделген, жұмыстың мақсаттары анықталған және оның міндеттері тұжырымдалған.

Бірінші тарауда бейорганикалық ингибитор ретінде полифосфаттар: натрий полифосфаттары, мырыш полифосфаттары және полифосфаттары қарастырылады. Олардың сипаттамасына, қасиетіне, алыну технологиясына және ингибиторлық қорғау механизмдеріне шолу жасалды.

Екінші тарау жалпы зерттеу әдістемелеріне арналған.

Үшінші тарауда синтезделген өнімдердің қасиеттері сараланды, алынған зерттеу нәтижелеріне сәйкес есептеулер жүргізілді және тиімді үлгілер көрсетілді.

Қорытындыда орындалған зерттеулердің қысқаша нәтижелері жасалды.

АННОТАЦИЯ

В данной магистерской диссертации обращено внимание на один из наиболее эффективных и технологически простых способов защиты стальных водопроводных труб от внутренней коррозии – метод ингибиторной защиты. В настоящее время используемые антикоррозионные материалы не всегда обеспечивают высокий защитный эффект в одном и том же городе или в разных районах. На практике эта проблема обычно решается увеличением дозы реагента, но не дает желаемого результата. Поэтому необходима разработка новых ингибиторных композиций, способных обеспечить высокий защитный эффект в широком спектре применения или улучшить качество существующих композиций.

Цель работы – исследование свойств и ингибирующего действия антикоррозионных материалов, полученных на основе модифицированных полифосфатов цинка.

Работа включает в себя введение, три главы, заключение, список использованных источников и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели работы и сформулированы ее задачи.

В первой главе в качестве неорганического ингибитора рассматриваются полифосфаты: полифосфаты натрия, полифосфаты цинка и силикофосфаты. Проведен обзор их характеристик, свойств, технологии получения и механизмов ингибиторной защиты.

Вторая глава посвящена общим методикам исследования.

В третьей главе были проанализированы свойства синтезированных продуктов, проведены расчеты по полученным результатам исследований и показаны эффективные образцы.

В заключении были сделаны краткие результаты выполненных исследований.

ANNOTATION

In this master's thesis, attention is drawn to one of the most effective and technologically simple ways to protect steel water pipes from internal corrosion - the method of inhibitory protection. Currently, the anticorrosive materials used do not always provide a high protective effect in the same city or in different areas. In practice, this problem is usually solved by increasing the dose of the reagent, but does not give the desired result. Therefore, it is necessary to develop new inhibitory compositions that can provide a high protective effect in a wide range of applications or improve the quality of existing compositions.

The purpose of the work is to study the properties and inhibitory effect of anticorrosive materials obtained on the basis of modified zinc polyphosphates.

The work includes an introduction, three chapters, a conclusion, a list of sources used and appendices.

In the introduction, the relevance of the topic is substantiated, the objectives of the work are defined and its tasks are formulated.

The first chapter discusses polyphosphates are considered as an inorganic inhibitor: sodium polyphosphates, zinc polyphosphates and silicophosphates. A review of their characteristics, properties, production technology and mechanisms of inhibitory protection is carried out.

The second chapter is devoted to general research methods.

In the third chapter, the properties of the synthesized products were analyzed, calculations were made based on the obtained research results and effective samples were shown.

In conclusion, brief results of the performed studies are summarized.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	8
1 Әдебиеттік шолу	11
1.1 Полимерлік фосфаттардың қасиеттері, құрылысы және алыну жолы	11
1.1.1 Натрий полифосфаты	12
1.1.2 Мырыштың полимерлік фосфаттары	15
1.2 Ингибиторлық қорғау	16
1.2.1 Фосфатты заттардың ингибитор ретінде қолданылу жолдары	18
1.2.2 Мырышдың ингибитор ретінде қолдану жолдары	19
1.2.3 Силикатты ингибиторларды ретінде қолдану	20
1.3 Ингибитордың коррозияға қарсы механизмі	22
1.3.1 Полифосфаттардың ингибиторлық әсері	22
1.3.2 Натрий және мырыш полифосфаттарының коррозияға қарсы механизмі	24
1.4 Әдебиеттік шолу қорытындысы	25
2 Зерттеу әдістемелері	27
2.1 Зерттеуге қажетті химиялық реагенттер	27
2.2 Зерттеудің әдіс-тәсілдері	27
2.2.1 Натрий полифосфатын алу	27
2.2.2 Мырыш полифосфатын алу	27
2.2.3 Аморфты кремний диоксидін алу	27
2.2.4 Поли- және силикополифосфаттарды синтездеу	27
2.2.5 Синтезделген полифосфаттардың гидролиз дәрежесі мен ерігіштігі	28
2.2.6 Сынама үлгісін дайындау	29
2.2.7 Гравиметриялық әдіс	29
3 Зерттеу нәтижелері	31
3.1 Мырыш пен мырыш-натрийдің поли- және силико-полифосфаттарын синтездеу және синтезделген өнімдердің химиялық құрамын анықтау	31
3.2 Модификацияланған мырыш полифосфатының ерігіштігін талдау	32
3.3 Сутегі көрсеткішінің рН өзгеретін заттың табиғаты мен мөлшеріне тәуелділігін анықтау	35
3.4 Натрий сульфаты мен хлоридінің модельдік ерітінділеріндегі үлгілердің салмақтық өзгерістері және салмағының жоғалуын зерттеу	36
3.5 Поли- және силикополифосфаттардың қорғаныш қабілеті мен ингибиторлық қасиетін сандық бағалау	37
Қорытынды	41
Нормативтік сілтемелер	42
Анықтамалар мен қысқартулар	43
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	44

КІРІСПЕ

Тақырыптың өзектілігі. Қазіргі әлемде металдардың коррозиясы және оларды коррозиядан қорғау маңызды ғылыми, техникалық және экономикалық мәселелердің бірі болып табылады. Әр түрлі елдердің мамандарының бағалауы бойынша, индустриалды дамыған елдердегі бұл шығындар жалпы ұлттық өнімнің 2-ден 4% - на дейін болса, бұл көрсеткіш елімізде жалпы көлемнен жылына 1-4% құрайды [1]. Тозған құбырларды ауыстыру (жөндеу) және жөндеу көлемін ұлғайту тиімді емес, олар айтарлықтай қаражат пен мерзімді қайталауды қажет етеді, өйткені металдың бұзылу себебі жойылмайды.

Бұл ретте істен шыққан металл конструкцияларының, бұйымдардың, жабдықтардың массасын қамтитын болаттың шығындары жылдық өндірісінің 10-20% құрайды. Сондай-ақ, [1] ішкі ойық жаралы коррозия құбырлардағы ақаулардың 50-60%-ның пайда болуына себеп болады. Масштабтың пайда болуын болдырмауға бағытталған жылу желілеріне арналған суды тазарту схемалары, қолданыстағы деаэрация ойық жаралы және біркелкі коррозияны болдырмауға қабілетті емес. Біркелкі коррозияның жылдамдығы 0,1-0,8 мм/жыл, ұсынылатын мәндер 0,031-0,085 мм/ жыл.

ТМД елдерінде жылыту және сумен жабдықтау жүйелеріндегі болат су құбырларының ішкі коррозиясы мәселесі хлорид пен сульфат иондарының мөлшері артуымен [2, 3] өзекті. Тоттың пайда болу процесі Fe^{3+} иондары мен гидроксидиондардың беткі қабатында жинақталу кезеңінен өтеді, ал олардың концентрациясы критикалық деңгейден асқаннан кейін темір бетінде қатты заттың кристалдануы жүреді. Қазақстандағы қолданыстағы құбырлар ішкі қорғаныс жабыны жоқ тот баспайтын болаттан жасалған, олардың ішкі коррозиясымен күресудің перспективті әдістерінің бірі суды арнайы ингибиторлық реагенттермен коррозияға қарсы өңдеу болып табылады.

Осы уақытқа дейін табиғи сулардың кең спектрінде болаттың коррозия жылдамдығын едәуір төмендететін ингибиторлық қоспалардың өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктерінің болуына сәйкес суды коррозияға қарсы өңдеудің әмбебап әдісі жоқ. Белгілі қосылыстардың [4] тұзды және қышқыл ортада тиімділігі төмен, құны жоғары және тапшылығы бар.

ТМД елдерінде де сумен жабдықтау жабдықтары мен жүйелерін тоттануға қарсы ішкі қорғау үшін пайдаланылатын дәстүрлі ингибиторлар әрі су дайындау тәжірибесінде қолдануға рұқсат етілген екі класты заттар: бейорганикалық фосфаттар мен силикаттар. Алайда, силикаттар судың рН-на әсер етеді және минералдануы төмен суларда қолдануға болады. Коммуналдық-тұрмыстық және өнеркәсіптік сумен жабдықтауда рұқсат етілген дозалар кезіндегі сілтілі металл полифосфаттарына негізделген ингибиторлардың тиімділігі төмен. Ал сілтілі жер металдары мен d элементтерінің полифосфаттары суда ерімейді.

Фосфат реагенттерін сулы ортадағы металл коррозия ингибиторлары ретінде ерігіштігі мен гидролитикалық тұрақтылығы қасиеттеріне ие

болуына байланысты пайдаланады. Дегенмен, соңғы өнімі монофосфат анионы болып табылатын полифосфаттардың гидролизі полифосфаттардың қорғаныс әсерінің тиімділігінің төмендеуіне, болат құбырлардың ішкі бетіне түсуі мүмкін ерітінді көлемінде фосфат шламының пайда болып, ішкі бөлігінің толып кетуіне және жоспардан тыс жөндеу мен тоқтап қалуға әкеледі.

Фосфат тізбегінде кремний оксиді бар сілтілі, сілтілі жер металдарының және d элементтерінің силикополифосфаттары ерекше қызығушылық тудырады. Олардың құрылымындағы әрқайсысы коррозияға қарсы қасиеттерге ие болатын екі компоненттің үйлесімі – фосфат және кремний, осы қосылыстарды қолдану кезінде қорғаныс әсерін едәуір арттырады [4, 5].

Бейорганикалық композициялық материалдар барған сайын маңызды бола түсуде, яғни бұл материалдар өткізгіш полимерлердің қасиеттерін бейорганикалық қосылыстың қасиеттерімен біріктіре алады. Бұл коррозиямен күресуге айтарлықтай синергетикалық әсер береді [6, 7]. Жалпы алғанда, фосфат жабындыларына металл тұздарының қосылуы, мырыш фосфаты жабынының микроқұрылымына қатты әсер етуі және жабындарды тығыз және жұқа етуі мүмкін [8, 9]. Екі валентті мырыш иондарының пайда болуымен ыдырайтын тұздардың қосылуы хлор иондары бар сулы ерітінділерде натрий силикатының ингибиторлық әсерін күшейтуі мүмкін екенін атап өткен жөн. Мырыштың артықшылығы [10, 11] қорғаныс пленкасының пайда болу жылдамдығын арттырып қана қоймайды және оның пайда болу кезеңінде болаттың коррозиясын тежейді.

Осылайша, коррозиялық белсенділік пен тұз құрамының жоғары көрсеткіштері бар болат конструкциялар мен су өткізгіштерді сенімді қорғауды қамтамасыз ететін жаңа тиімді ингибиторларды құру проблемасы өзекті болып табылады.

Жұмыстың мақсаты: Жылыту және сумен жабдықтау жүйелеріндегі болат су құбырларының ішкі коррозиясы үрдістеріне қарсы қасиеттері жоғары болатын жаңа натрий оксидімен модификацияланған мырыш силикополифосфаттарын синтездеу және олардың химиялық қасиеттерін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

– Натрий полифосфатын әр түрлі қатынаста, температурада алу және NaH_2PO_4 мен кремний қышқылымен түрлендірілген мырыш полифосфаттарын синтездеу;

– Мырыштың синтезделген силикополифосфаттарының құрамына, құрылымына, мөлшеріне және түрлендіретін қоспаның табиғатына байланысты материал ерігіштігін, гидролитикалық тұрақтылықтың өзгеруін анықтау;

– Тұз құрамы әртүрлі суларда болат бетінде қорғаныс жабындарына әзірленген силикополифосфатты металл коррозиясы тежегіштерінің қорғаныс әсерінің шамасын және металл коррозиясын есептеу.

Зерттеу нысандары: натрий дигидромонофосфаты, цинк оксиді, фосфор қышқылы, кремний қышқылы.

Метрологиялық қамтамасыз етілуі. Зерттеу жұмысында химиялық-аналитикалық анықтамаларды жүргізу кезінде стандартты, сертификатталған және танымал әдістер, сондай-ақ заманауи химиялық аспаптар, аппаратура, қондырғылар жіне қосалқы жабдықтар қолданылды. барлық рективтер, реагенттер, легірленбеген СтЗ болат үлгілері тиісті стандарттарға сай және зерттеу жұмыстары сертификатталған әдіс-тәсілдер бойынша жүргізілді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы. Зерттеу барысында алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы:

– Мырыш және мырыш-натрий силикополифосфаттарын қасиеттерін зерттеу нәтижелері жүйеленді, олардың ерігіштігі, ингибиторлық қасиеті мен қорғаныстық әсерінің өзгеруінің жалпы заңдылықтары анықталды;

– Мырыш және мырыш-натрий полифосфат өнімдерінің ерітінділерінде металл бетінде қорғаныс жабындарының пайда болатындығы көрсетілді, қорғаныс әсерінің мөлшері бойынша тиімді ингибиторлар композициялары анықталды.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы. Мырыш оксидтерімен модификацияланған полимерлі натрий фосфаттарына негізделген ингибиторлық композициялар тұрмыстық жылыту және сумен жабдықтау жүйелеріндегі болат су құбырларының коррозиясына қарсы қолданыла алады және жергілікті реагенттерді пайдалана отырып экономикалық жүктемені төмендетеді.

Алынған нәтижелерді апробациялау. Орындалған жұмыстың нәтижелері бойынша 2 ғылыми басылымда жарық көрді, оның ішінде:

1 Отарова В.Ә., Кубекова Ш.Н. Мырыштың модифицирленген полифосфаттар негізінде коррозияға қарсы материалдарды синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеу // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты геологии, экологии и химии с использованием современных образовательных технологий», посвященной 55-летию и Памяти академика МАИ РК Жаркинбекова Т.Н. – Алматы: КазННТУ имени Сатпаева, 2022. – 406-408 с.

2 Отарова В.Ә., Кубекова Ш.Н. Мырыштың модифицирленген полифосфаттар негізіндегі материалдардың ингибиторлық қасиеттерін зерттеу // «Сәтбаев оқулары-2022. Қазіргі ғылыми зерттеулердің трендтері» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференция – Алматы: Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, 2022.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертацияның жалпы көлемі 46 бет, оның құрамы 15 сурет, 5 кесте және 41 әдебиеттер тізімінен тұрады. Магистрлік диссертацияның мазмұны кіріспе (3 бет), әдебиеттік шолу (16 бет), зерттеу нысандары мен әдістемелерінен (4 бет), зерттеу нәтижелерінен (11 бет) және қорытындыдан (1 бет) тұрады.

1 Әдебиеттік шолу

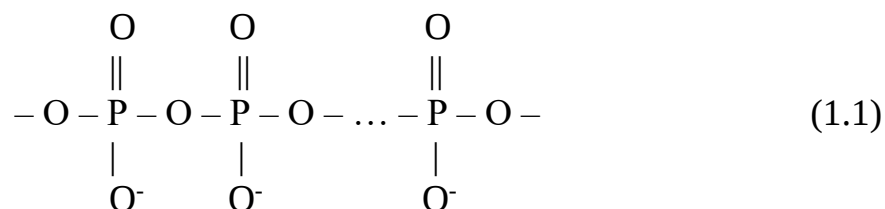
1.1 Полимерлік фосфаттардың қасиеттері, құрылысы және алыну жолы

Фосфаттардың бір ерекшелігі – әртүрлі типтегі полисоқосылыстарды қалыптастыру мүмкіндігі. Молекулада бірнеше фосфор атомы бар және Р-О-Р байланысы бар фосфаттар полимерлі немесе конденсацияланған деп аталады. Полимерлік фосфаттар PO_4^- топтарының конденсациясы мен полимерленуімен алынады.

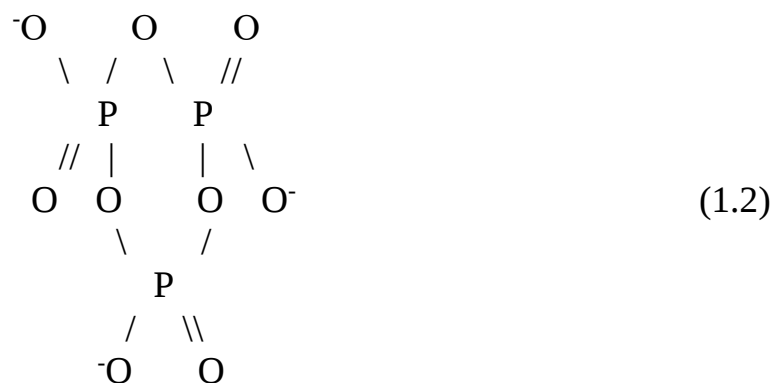
Фосфат тетраэдр қосылыстарының үш түрі бар: бұрыштары, қабырғалары мен беттері бар қосылыстар. Осы қосылыстардың көмегімен PO_4^- тетраэдрлер тізбекті полимерлер, екі өлшемді (плиталар) және үш өлшемді кеңістіктік құрылымдар немесе кіші сақиналы құрылымдары бар метафосфаттар түзеді [12].

Конденсацияланған фосфаттар – бұл дигидро- мен фосфаттың дегидратация өнімдері. Олар $\text{PO}_4 \sim \text{P-O-P}$ байланыстарының тетраэдрлері арасындағы байланыс нәтижесінде пайда болған жартыаниондық [13] агрегаттар болып табылады.

1) Полифосфаттар (тізбекті фосфаттар, сызықты фосфаттар) (1.1) - фосфор мен оттегі атомдарының алмасуы бар тізбектер түрінде құрылған қосылыстар ($\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$):

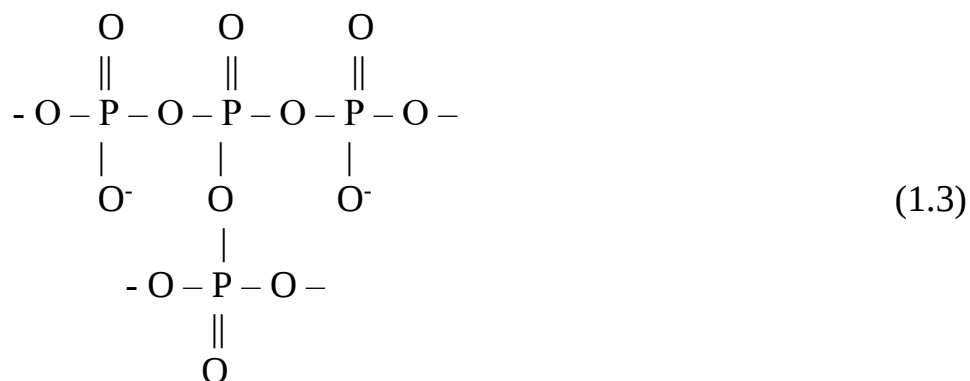


2) Циклофосфаттар (сақиналы фосфаттар, метафосфаттар) (1.2) - фосфор мен оттегі атомдары циклдарға бекітілген қосылыстар (MePO_3)_n:



3) Ультрафосфаттар (изополифосфаттар, изометафосфаттар, тармақталған фосфаттар) (1.3) - үш өлшемді құрылымдар, тізбектердің

сақиналармен, тармақталған тізбектермен үйлесуі болып табылатын тармақталу нүктелері бар фосфор қосылыстары ($\text{Me}_{n+2m}\text{P}_n\text{O}_{3n+m}$):



Конденсацияланған фосфаттар – бұл химиялық тұрғыдан тұрақты қосылыстар, бірақ белгілі бір жағдайларда сулы ерітінділерде гидролиз, оның соңғы өнімі фосфат иондары болып табылады. Қатты полифосфаттар жоғары кристалды формалар мен аморфты әйнектер түрінде түзіледі. Кейбір конденсацияланған фосфаттар полярлы еріткіштерде ериді, ал олардың электролиттік және макроиондық қасиеттері ерітінділердегі органикалық полимерлерге ұқсас. Полифосфаттардың молекулалық салмағы жоғары, бірақ олардың полимерлену дәрежесі органикалық жоғары полимерлерге қарағанда әлдеқайда аз [14]. Толық тотыққан фосфор атомдары бар конденсацияланған фосфаттар тұрақты, ал аз тотыққан фосфор қышқылдары күшті тотықсыздандырғыштар болып табылады.

Суда еритін полифосфаттар, оның ішінде циклдік фосфаттар тиісті тұздардың қысқа фосфаттарына айналады. Бұл конденсацияланған фосфаттардың гидролиз жылдамдығы рН өзгерген кезде және температура жоғарылағанда артады.

Зертханалық жағдайда полифосфаттарды мөлдір балқымаға дейін қыздырылған фосфат тұздарының шынысын күйдіру арқылы дайындауға болады.

1.1.1 Натрий полифосфаты

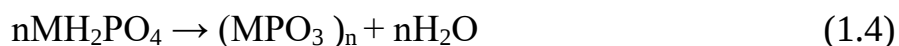
Натрий полифосфаты – полифосфаттардың тұтас класынан тұратын бейорганикалық қосылыс. Синонимдері: натрий гексаметафосфаты, натрий полифосфаты, Грэм тұзы, жарты метафосфат натрийі.

Фосфаттар мен полифосфаттар болат коррозиясының ингибиторлары ретінде суда және салқындатқыш тұздықтарда, соның ішінде натрий гексаметафосфаты өнеркәсіпте жиі кездесетіні белгілі. Натрий полифосфаты – метафосфат бірліктерінің сызықты тізбектерінен тұратын аморфты суда еритін полифосфаттардың тұтас класы. $[\text{NaPO}_3]_n$ формуласындағы кілт мәні, n - әр түрлі сандық мәнге ие болуы мүмкін. Ең басым тізбектер $n=2$. Натрий

полифосфатын зертханалық сәйкестендіру әдетте $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ қатынасы немесе P_2O_5 мәні бойынша жасалады. Натрий тетраполифосфаты үшін $n=4$, ал $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,3$. Натрий гексаметафосфаты, Грэм тұздары үшін $n=13...18$, ал $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$. Натрий полифосфатының жоғары молекулалы тұздары үшін $n=20-100$ [15, 16].

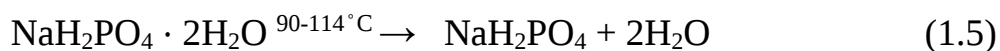
Тұз тек гигроскопиялық болып табылады және қысқа уақыт ішінде ауада ылғалды және жабысқақ болады. Ол суда баяу еріп, тек жылы $30-50^\circ\text{C}$ суда жақсы ериді. 20°C кезінде ерігіштігі $973,2$ г/л және 80°C кезінде ерігіштігі 1744 г/л құрайды. Бұл тұздың ерітінділері артық полифосфатта еритін магний, кальций, барий, қорғасын және күміс тұздарымен тұңбаға түседі. NaCl концентрацияланған ерітіндісінің, сондай-ақ алкогольдің әсерінен Грэм тұзының ерітінділері біртіндеп тұтқыр, аз масса түзе отырып коагуляцияланады. Белгілі бір балқу нүктесін көрсету мүмкін емес, егер мұқият қыздырылса, тұз 600°C -тан сәл жоғары сұйылтыла бастайды [17].

Әдетте, фосфат полимерлерінің түзілу реакциясы поликонденсация процестеріне негізделеді [17, 18], яғни, бастапқы мономердің тиісті әсермен дегидратация немесе термоөңдеу үрдістері негізінде суды немесе басқа газ тәрізді затты жоғалтуы (1.4):

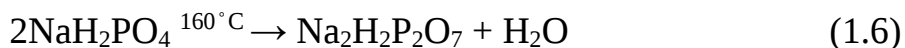


Бұл процесс монофосфатты қыздырған кезде қатты фазада басталады, балқымада аяқталады және құрамы температураға, су буларының қысымына және катионның табиғатына байланысты бірқатар аралық қосылыстардың пайда болуымен бірге жүреді.

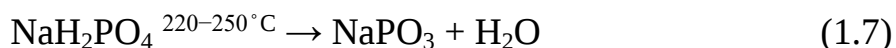
Мысалы, натрий дигидромонофосфатын қыздыру кезінде вакуумда қызған кристалл гидраты суды жоғалтады (1.5):



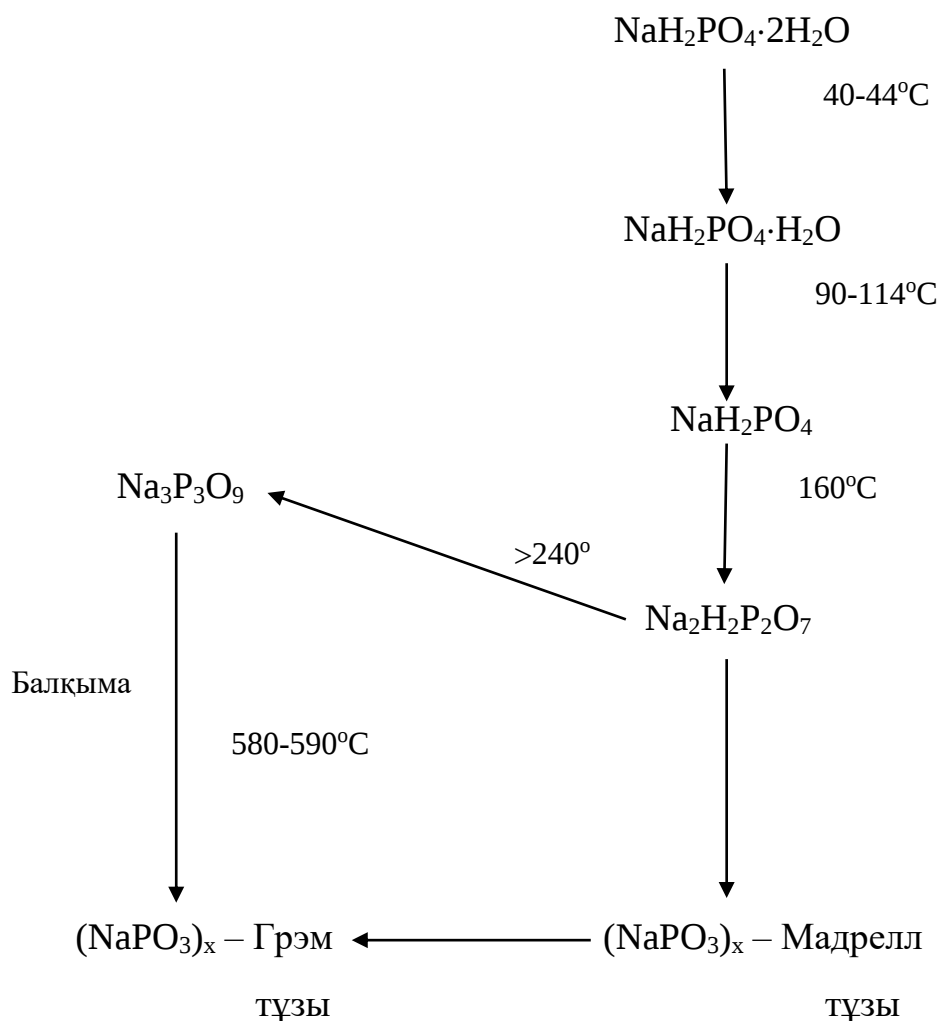
Қызған кезде натрий қышқыл дигидропирофосфатын түзеді (1.6):



немесе натрий метафосфаты (1.7):



Бұл келтірілген реакция теңдеулерінен кристалдану суының толық жоғалуы $90-114^\circ\text{C}$ температураларда болатындығын көруге болады. 160°C температурада натрий пирофосфаты пайда болады.



1.1 Сурет – Натрий дигидромонофосфатын қыздыру схемасы

220-250°C температураларда натрий триполиметафосфаты және Мадрелл тұзы түзіледі, оның формуласы $(\text{NaPO}_3)_x$, мұндағы $x=100$.

Үлгілерді 500-600°C дейін қыздырған кезде натрий триполиметафосфаты реакцияның басым өніміне айналады. Температураның 350°C жылдам жоғарылауымен реакцияға қабілеттілігі натрий пирофосфатынан төмен, натрий триполифосфатының шығымдылығын төмендететін олигофосфаттар түзіледі.

Тек 600 °C-тан жоғары температурада, негізінен натрий триполиметафосфаты пайда болған кезде реакция жылдамдығы қайтадан өсе бастайды, кіріс шамамен 550 °C жаңа максималды мәнге жетеді. Нәтижесінде, аморфты немесе шыны түріндегі Грэм тұзы салқындату арқылы балқымадан алынады (1.1-сурет).

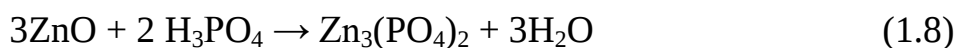
Түзілетін заттардың салыстырмалы құрамы температураға, қыздыру уақытына және су буы қысымына байланысты [19].

1.1.2 Мырыштың полимерлік фосфаттары

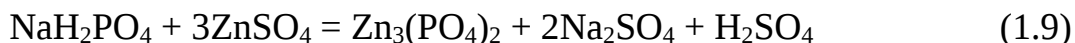
Мырыш фосфаты - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ тұратын ақ түсті кристалды ұнтақ. Мырыш фосфатының сыну көрсеткіші 1,5-2,5, тығыздығы 3000 кг/м^3 , мырыш қосылыстарының құрамы (Zn-ге қайта есептегенде) – 44 - 47%; фосфаттар – 47%; қалдық-0,5% - дан аспайды. Мырыш фосфаты улы емес, адгезияны жоғарылату және қорғаныш қасиеттерін жақсарту үшін праймерлер мен бір қабатты жабындарда коррозияға қарсы пигмент ретінде қолданылады [19-21].

Мырыш ортофосфаты – бейорганикалық қосылыс, $Zn_3(PO_4)_2$ формуласы бар мырыш металының және ортофосфор қышқылының тұзы, түссіз кристалдар, суда ерімейді, кристалл гидратын түзеді. Мырыш фосфатын алу әдістерін екі түрге бөлуге болады [22].

1) Мырыш фосфатын мырыш оксидін фосфор қышқылының ерітіндісімен ерітіндінің қайнау температурасында өңдеу арқылы алуға болады, содан кейін ерітінді салқындатылады (1.8):

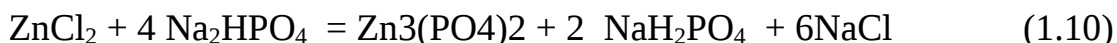


2) Мырыш фосфаты еритін мырыш тұзының ерітіндісінен алынады (1.9):



Бұл әдістің кемшілігі: 1 тонна мырыш фосфаты үшін 1 тонна натрий сульфаты пайда болады, ол өндіріс қалдықтары болып табылады және қолданылмайды. Сонымен қатар, мырыш фосфаты негізіндегі жабындар төмен қорғаныс қасиеттеріне ие.

Мырыш тұздарының ерітінділерін натрий гидрофосфатымен өңдеу (1.10):



Бұл әдіс өнімнің максималды шығымдылығымен қиындықсыз мырыш фосфатын алуға мүмкіндік береді [23].

Сонымен қатар, мырыш фосфатын мырыш сульфатынан фосфор қышқылы мен фосфат ерітінділерінен бөлінетін күкірт қышқылын сілтімен бейтараптандыра отырып алады [20-22]. Мырыштың орташа фосфатымен қатар қышқыл, аралас тұздар пайда болуы мүмкін. Суспензияны тұндыру процесінде бейтараптандыру мырыш гидроксидінің, жаңа фосфат $(ZnOH)_3PO_4$ және $ZnNaPO_4$ типті күрделі тұздың пайда болу қаупін тудырады.

1.2 Ингибиторлық қорғау

Коррозиядан болатын шығындарды азайтуға агрессивті ортаның құрамын өзгерту арқылы қол жеткізуге болады [24]:

- агрессивті ортадан металдардың коррозиясын тудыратын заттарды алып тастау;

- агрессивті ортаға коррозия процесінің жылдамдығының айтарлықтай төмендеуіне әкелетін арнайы заттарды енгізу. Мұндай заттар модераторлар немесе коррозия ингибиторлары деп аталады.

Көптеген жағдайларда ингибиторлар өнімді электрохимиялық механизм арқылы коррозиядан қорғайды, яғни. катод, анод немесе коррозия процестерінің өту жылдамдығына әсер етеді. Тежелудің мәні – бұл жылдамдықтың баяулауы. Қысқаша айтқанда, коррозия ингибиторлары – коррозия жылдамдығын төмендететін химиялық қосылыстар [25].

Ингибиторлар бөлінеді:

- өз әрекетінің механизмі бойынша — катодты, анодты және аралас;
- химиялық табиғаты бойынша — бейорганикалық, органикалық және ұшпа;

- әсер ету аймағы бойынша — қышқыл, сілтілі және бейтарап ортада.

Ингибиторлардың әсері ингибитордың адсорбциясы немесе металл катиондарымен қиын еритін қосылыстардың пайда болуы салдарынан металл бетінің күйінің өзгеруіне байланысты. Яғни, *адсорбциялық коррозия ингибиторлары* қорғалған өнімнің бетіне адсорбцияланып, пленка түзеді және электрохимиялық реакцияларды тежейді. Кейде жұқа мономолекулалық пленканың пайда болуы жеткілікті. Адсорбциялық ингибиторлар ретінде көбінесе беттік-белсенді заттар мен органикалық қосылыстады қарастырады. Коррозиялық ортада оттегінің болуы адсорбциялық коррозия ингибиторларының қорғаныс әсерін арттырады. Егер оксид пленкасы тұрақсыз болса-ингибитордың металл бетіне адсорбциясы қиын болса, оттегі қосымша әсер етпейді.

Коррозияның *пассивті ингибиторлары* металл бетінде оны сіңіретін қорғаныс қабықшасының пайда болуымен жүреді. Пассиваторлар көбінесе тотығу қасиеттері бар бейорганикалық қосылыстар (нитриттер, молибдаттар, хроматтар). Осы заттармен бетті өңдеу кезінде коррозиялық потенциал оң жаққа ауысады. Пассивті қосылыстар пассивті емес қосылыстарға қарағанда тиімді деп саналады.

Анодты коррозия ингибиторлары анодтық реакцияға әсер етеді, тотығу қасиеті бар. Олар металл бұйымның анод бөлігінде өте жұқа пассивті пленканың пайда болуына ықпал етеді, бұл аймақтағы коррозия жылдамдығын едәуір баяулатады. Артық дозаланғанда немесе ерітіндіде жетіспегенде қорғанысқа кері әсер етуі мүмкін болғандықтан олардың көпшілігі қауіпті болып саналады. Анодтық ингибиторларға фосфаттар, силикаттар, нитриттер, хроматтар, сілтілі металл карбонаттары, гидрофосфаттар және басқалар жатады.

Катодты коррозия ингибиторлары катод реакциясын, металдың еруін баяулатады. Жүйенің стационарлық потенциалы теріс жағына ауысады, коррозиялық ток азаяды, бетінде адсорбциялық пленка пайда болады., химиялық реакция жүреді және деполяризатор байланысады. Қорғалған металдың бетінде коррозияны бәсеңдететін, бетті бұғаттайтын қиын еритін қосылыстар пайда болады. Катод, анод сияқты, қышқыл ортада қолданылмайды, өйткені. олардың тиімділігі аз. Оларға натрий сульфиті, гидразин жатады.

Аралас коррозия ингибиторлары анод пен катод реакциясын тежейді. Сондықтан аралас ингибиторлар тиімдірек деп саналады. Мұндай қосылыстардың (хроматтар) көпшілігі тотығу түрінде жұмыс істейді.

Бейорганикалық коррозия ингибиторлары жиі қолданылады. Оларға кейбір пассиваторлар, катод, анод, пленка түзетін ингибиторлар және т.б. жатады. Кейбір аниондар (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}), сондай-ақ катиондар (Ni^{2+} , Ca^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}) коррозия процесінің жылдамдығын төмендетуге көмектеседі. Бейорганикалық коррозия ингибиторларына фосфаттар, бихроматтар, хроматтар, нитриттер, полифосфаттар, силикаттар және тағы да басқа.

Органикалық коррозия ингибиторлары [26] аралас заттар болып саналады. Олар катодтық және анодтық реакцияларды баяулатады. Қышқылмен өңдеу барысында әр түрлі ластаушы заттар, тот, масштаб бетінен алынады, ал негізгі металл ерімейді. Органикалық ингибиторлардың қорғаныс әсері олардың концентрациясына, температурасына, қосылыстардың табиғатына байланысты. Көбінесе органикалық ингибиторлардың құрамына оттегі, азот, күкірт кіреді. Олар тек металл бетіне адсорбцияланады. Органикалық ингибиторларға кейбір ұшпа, аминдер, органикалық қышқылдар және олардың тұздары, меркаптандар (тиолдар) және тағы да басқалары жатады.

Жабын түзетін ингибиторлар металды қорғайды, оның бетінде фазалық немесе адсорбциялық жабындар пайда болады. Оларға NaOH , Na_2CO_3 және фосфаттар кіреді. Фосфаттар ең көп таралған, олар темір мен болатты тұрмыстық және коммуналдық ағынды сулар жүйесінде кеңінен қолданылады.

Ингибиторлар екі жолмен әрекет ете алады [27]: белсенді беттің ауданын азайту немесе коррозия процесінің активтену энергиясын өзгерту.

Көбінесе металдарды жақсы қорғау үшін әртүрлі қоспалары бар ингибиторлардың құрамы қолданылады. Бұл жағдайда байқауға болады:

- аддитивті әсер – қоспаның жекелеген құрамдастарының ингибиторлық әсері жинақтау;
- антагонизм – компоненттердің біреуінің болуы басқа компоненттің ингибиторлық әсерін әлсірету;
- синергизм – композиция компоненттері бір-бірінің ингибиторлық әсерін күшейту.

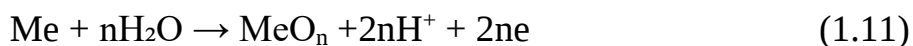
Ингибиторлардың коррозияға әсерін ингибитор болмаған кезде және оның қатысуымен коррозия процесінің жылдамдығын салыстыру арқылы бағалауға болады [27].

1.2.1 Фосфатты заттардың ингибитор ретінде қолданылу жолдары

Бейорганикалық ингибиторлар: агрессивті ортадағы металдардың коррозиясын бәсеңдету қабілетіне ие болуы оларда катиондардың (CrO_4^{2-} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) немесе аниондардың (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}) болуымен түсіндіріледі [28].

Техниканың әртүрлі салаларында судың коррозиялық белсенділігін төмендету үшін әртүрлі фосфаттар қолданылады: орто-, пиро-, триполифосфаттар және басқа да полифосфаттар. Олардың ингибиторлық әсері құрамында фосфор тұздары түрінде темір мен кальций бар қорғаныс қабықшасының пайда болуымен байланысты. Алайда, фосфат пленкасы берік емес және оны ерігеннен қорғау үшін полифосфат концентрациясы тұрақты болуы керек және оның десорбциясына жол бермейтін деңгейде сақталуы керек. Кальциймен әрекеттесетін полифосфаттар ерімейтін қосылыстар түзеді, Бұл өңделген судағы фосфат концентрациясының төмендеуіне әкеледі [24-28].

Фосфаттар болған кезде темір бетінде қорғаныс пленкасы пайда болады. Ол темір фосфатымен тығыздалған темір гидроксидінен тұрады. Қорғаныш әсері үшін фосфаттар көбінесе полифосфаттармен араласады. Пассиваторлар металдың бетінде оксидтердің пайда болуына байланысты анодтық еріту реакциясын тежейді (1.11):



Бұл реакция (1.11) тек пассивацияға бейім металдарда пайда болуы мүмкін.

Коррозиядан қорғауды қамтамасыз ететін полифосфаттардың концентрациясы ағынның жылдамдығына, судың құрамына және температураға байланысты. Фосфат ингибиторларын қолдану тиімділігіне әсер ететін маңызды параметр – бұл орта, рН 7,0-7,5-тен жоғары болған кезде қорғаныс деңгейі төмендейді, рН 6,5-7 аралығы ең оңтайлы болып табылады.

Полифосфатты қолданудың негізгі кемшіліктерінің бірі – әлсіз ингибитор болып табылатын полифосфатты ортофосфатқа айналдыратын фосфор-оттегі байланысының гидролизі. Тиімді көрсеткіш ретінде рН 6,5-7,5 мәндері қабылданған. Бұл шектеуді жеңу үшін полифосфаттар силикаттармен араластырылады.

Фосфат және кремний үйлесімділігі кремний оксиді бар сілтілі, сілтілі жер металдарының және d элементтерінің силикополифосфаттарын қолдану кезінде қорғаныс әсерін едәуір арттырады Натрий силикополифосфатын

коррозияға қарсы реагент ретінде қолдану әр түрлі сумен жабдықтау жүйелерінің ішкі коррозия жылдамдығын төмендетіп қана қоймайды, сонымен қатар құбырлардың ішкі бетінің коррозиялық шөгінділермен толтыру әсерін едәуір төмендетеді және осылайша құбырлардың жұмыс жағдайын жақсартады.

1.2.2 Мырышдың ингибитор ретінде қолдану жолдары

Көптеген жылдар бойы мырыш металының бөлшектері металдарды ауыр жағдайда коррозиядан қорғауға арналған бояуларда коррозияға қарсы пигмент ретінде қолданылды. Мырыштың әсер ету механизмі бұрын электрохимиялық теорияға негізделген катодты қорғаныс ретінде түсіндірілген. Кәсіби әдебиеттерде бұл пигмент бояулардағы 94% - дан 96% - ға дейінгі концентрацияда тиімді деген пікірлер бар. Алайда, бұл талап белгілі бір проблемаларға тап болады. Байланыстырғыштың өте аз мөлшерімен бұл жүйені жасау өте қиын. Катодты байланыс қорғанысы коррозиялық кернеудің бірінші сатысында тиімді деп саналды [29-31].

Авторлардың пікірінше [10, 11] мырыштың артықшылығы қорғаныс жабынының пайда болу жылдамдығын арттырып қана қоймайды және оның пайда болу кезеңінде болатын коррозиясын тежейді, сонымен қатар салыстырмалы құрамы 10% - дан асатын мырышқа синергетикалық әсер етеді. Бұл ингибитор концентрациясын төмендетеді. Мыс қорытпаларын коррозиядан қорғау үшін мырыш-полифосфат ингибиторын қолданған кезде рН 6,8—7,2 аралығында болуы керек. Сондай - ақ, мырыш-полифосфат ингибиторының тиімділігі судың құрамына аз тәуелді. Бейтарап сульфатты-хлоридті ерітінділердегі Ст3 болатының коррозиялық және электрохимиялық әрекеті зерттелді [27]. Сынақтар аниондардың жалпы концентрациясы 10 ммоль/л болатын ерітінділерде жүргізілді. Нәтижелерден, натрий молибдаты мырыш сульфаты $ZnSO_4$ секілді әлсіз ингибитор екендігі көрсетілген, бірақ оның құрамына 25% бихроматты енгізу қоспаның әсерін 90% дейін арттырады. Ұқсас ингибиторлық әсер $ZnSO_4$ көрсеткен, ингибитордың құрамына 25% триполифосфатты енгізу қорғау дәрежесінің 60% - ға дейін артуына әкеледі.

Зерттеу жұмыстарында [29] металдардың беттік модификациялары олардың әртүрлі композиттердегі үйлесімділігін арттыруға мүмкіндік береді, ал оксидтердің модификациясы композициялық материалдарды жасауды жеңілдетеді. Мырыш фосфатына негізделген қоспалар коррозияға қарсы әсер ету механизмі олардың жабынға енетін судың әсерінен ыдырауын және күрделі қышқылдың пайда болуын қамтиды. Оларды полимерлі фосфаттар деп те атайды.

Бұл жұмыста [30] екі апта бойы суық мырыштау жабынының коррозияға төзімділігін арттыру үшін беткі фосфор қышқылымен өңделген. Беткі модификацияның әсері су астындағы сынақ кезінде судың жабынға

сіңуін төмендететіні анықталды, мырыш бөлшектерінің реакцияға төзімділігі мырыш бөлшектерінің айналасындағы жабын қабаты ретінде төмен электрохимиялық белсенділікке ие – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ болуымен де жақсарды.

Су құбырларын коррозиядан қорғау үшін $ZnSO_4$ (56%), NaH_2PO_4 (24%) және сульфамин қышқылы (20%) ингибиторлық қоспасы патенттелген, үш компонентті қоспамен су құбырларының коррозия жылдамдығын 94,8% - ға төмендетуге қол жеткізілді. Ойық жаралы коррозия толығымен жойылды, ал судағы темір мөлшері 0,04 мг/л дейін төмендеді. Дегенмен, полифосфаттармен өңдеу коррозияның айтарлықтай төмендеуіне қол жеткізе алмаған [31].

Германияның мұнай-химия өнеркәсібінің кәсіпорындары коррозия мен масштабтаудың ингибиторлары ретінде мырыш сульфатын, фосфор қышқылының тұздарын және этилен мен пропилен оксидтерінің сополимерлерін кеңінен қолданады, бұл суды салқындату жүйелерінің коррозия жылдамдығы жылына 0,1 мм-ден аспайды [18, 32].

Кристалды силикофосфатты ингибиторларды сульфатты суда коррозияға қарсы қасиеттерін зерттеу жұмыстарында цинк-натрий силикофосфаты сульфат-нон концентрациясының 0,5-1,0 г/л аралығында өте жоғары коррозияға қарсы қасиеттері анықталды. Сумен жабдықтау жүйелерінде қолдану құбырлар мен технологиялық жабдықтардың қызмет ету мерзімі ұзарған [33].

1.2.3 Силикатты ингибиторларды ретінде қолдану

Натрий силикатын қолдану көміртекті болатқа қатысты су ортасының коррозиялық белсенділігін төмендету үшін ұсынылды. Силикаттың қорғаныс әсерінің механизмі СО-ны бейтараптандыру, сілтімен және болат бетінде жұқа қорғаныс қабықшасының пайда болуымен байланысты, онда судың қаттылығын анықтайтын темір компоненттері силикатпен тұндырылған. Егер металл бетінде оксидтердің қабаты болса, қорғаныс жабыны әлдеқайда жеңіл болады.

Натрий силикатын жеткіліксіз мөлшерде қолданған кезде питтинг коррозиясы пайда болуы мүмкін. Натрий силикатының тағы бір кемшілігі — ол Ca^{2+} және Mg^{2+} тұздарымен ерімейтін қосылыстар түзеді. Осыған байланысты хлоркальций және хлормагний агрессиясы жағдайында натрий силикаты тиімсіз болуы мүмкін. Осы реагенттердің әрқайсысы тиімді болмаған агрессивті ортаға полифосфат пен натрий силикатын біріктіріп қолдану арқылы жақсы нәтиже алуға болады.

Полифосфатты қолданудың негізгі кемшіліктерінің бірі — әлсіз ингибитор болып табылатын полифосфатты ортофосфатқа айналдыратын фосфор-оттегі байланысының гидролизі. Тиімді көрсеткіш ретінде рН 6,5-7,5 мәндері қабылданған. Бұл шектеуді жеңу үшін полифосфаттар силикаттармен араластырылады [20].

Силикаттар катодты да, анодты да реакциялардың жылдамдығын төмендететін аралас ингибиторларға жатады. Силикаттардың жалпы формуласы $x\text{SiO}_2\text{Me}_2\text{O}$. Силикаттардың әсері суда ерітілген көмірқышқыл газын бейтараптандырудан және металл бетінде қорғаныш пленканың пайда болуынан тұрады. Құрылымы бойынша ол кремний қышқылының геліне ұқсайды, онда темір қосылыстары мен қаттылық тұздары адсорбцияланады. Оның қалыңдығы әдетте - 0,002 мм.

Фосфат және кремний үйлесімділігі кремний оксиді бар сілтілі, сілтілі жер металдарының және d элементтерінің силикополифосфаттарын қолдану кезінде қорғаныс әсерін едәуір арттырады. Натрий силикополифосфатын коррозияға қарсы реагент ретінде қолдану әр түрлі сумен жабдықтау жүйелерінің ішкі коррозия жылдамдығын төмендетіп қана қоймайды, сонымен қатар құбырлардың ішкі бетінің коррозиялық шөгінділермен толтыру әсерін едәуір төмендетеді және осылайша құбырлардың жұмыс жағдайын жақсартады [33]. Натрий сульфатын таңдау Қазақстанның көптеген жерүсті су көздерінің дәл осы сульфат-иондардың жоғары концентрациясына ие болуымен байланысты.

Шыныдағы кремний диоксидінің мөлшерінің артуына байланысты балқу нүктесі де, препараттардың тұтқырлығы да артады, сонымен қатар әйнектердің суда ерігіштігі артады [32]. Кремний қосылған кезде әйнектің ерігіштігінің жоғарылауы әйнекке кремнийдің қосылуы полифосфат тізбегінің ұзындығын азайтуға ықпал етеді, яғни еріген кезде Si-O-P байланысы бұзылады, ал әйнектегі кремний мөлшері жоғары болған кезде силикат иондары ерігеннен кейін жиналып, конденсацияланады, гель тәрізді SiO_2 түрінде ерімейтін тұнба түзеді.

Натрий силикополифосфаты ішкі коррозиясының жылдамдығын, құбырлардың ішкі бетінің коррозиялық шөгінділермен толып кету әсерін едәуір төмендетеді. 400°C температурада су орталары үшін легірленбеген болаттың коррозиясының төмендететін тиімді силикополифосфат ингибиторларын алу мүмкіндігін көрсетті [34]. Фосфор қышқылы, мырыш оксиді және натрий сұйық шыны қоспасын 450 °C температурада термиялық өңдеу арқылы алынған силикофосфаттар ингибитордың да, сульфат иондарының (сульфат иондарының концентрациясының синтервалы 0,5-1,0 г/л) барлық зерттелген концентрацияларында коррозияға қарсы қасиеттерді көрсетеді.

Автоклавты газдалған бетондағы болат өзектеріне арналған коррозияға қарсы жабындардың экологиялық сипаттамаларын жақсарту үшін белсенді су қабатын дайындау үшін мырыш силикат ұнтағы калий силикатының ерітіндісінен дайындалған [35]. Сақтау тұрақтылығы, ингибиторлық әсер ету уақыты және жабындардың механикалық қасиеттері арасындағы тепе-теңдікке $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=5,5$ полярлы қатынасы жақсы коррозияға қарсы қасиеттерге ие болған.

1.3 Ингибитордың коррозияға қарсы механизмі

Ингибитордың қорғаныс қызметі алдымен металл ортасындағы шекараға ингибитордың орналасуына байланысты [26]. Ингибитор, металл және сұйық фаза қатысуымен металдың бетіне ингибитордың сіңуі келесідей факторларға тәуелді болады:

- ингибитор концентрациясы;
- ингибитор молекулаларының құрылымы;
- температура;
- металдың физикалық-химиялық қасиеті;
- металдағы коррозиялық үрдістің электрохимиялық ерекшелігі, яғни катодты және анодты үрдістердің реакциясы;
- металдың бетіндегі байланыстың мықтылығы;
- металдың бетіне сіңген басқа да заттардың болуы.

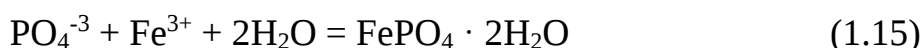
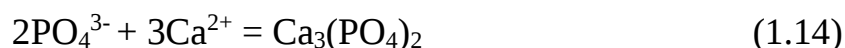
1.3.1 Полифосфаттардың ингибиторлық әсері

Полифосфаттар - суда еритін метафосфат қосылыстарының жалпы формуласы (MePO_3).

Полифосфаттардың қорғаныс әсері металл бетінде өткізбейтін қорғаныс жабынының пайда болуынан тұрады. Су ерітінділерінде полифосфаттардың баяу гидролизі жүреді, нәтижесінде орто-фосфаттар келесідей реакциялар бойынша түзіледі [24] (1.12, 1.13):



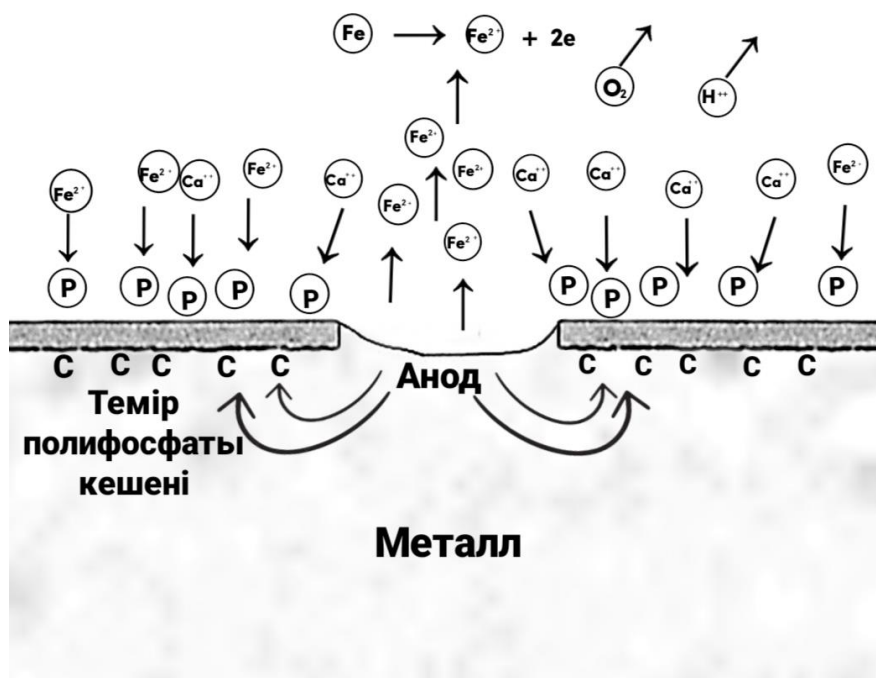
Ca^{2+} және Fe^{3+} қатысуымен бетінде өткізбейтін қорғаныс жабыны пайда болады (1.14, 1.15):



Полифосфаттармен коррозияның алдын алу механизмі 1.2-суретте көрсетілген.

Полифосфат молекуласы екі валентті кальциймен және басқа иондармен байланысып, оң зарядталған коллоидты бөлшектер түзеді, олар катодқа тартылып, қорғаныс қабатын құрайды. Темір сияқты кейбір металл иондары жабынға да сіңіп кетуі мүмкін болғандықтан, полифосфат ішінара анодтық әсер көрсетеді, дегенмен олар негізінен катод ингибиторлары болып табылады.

Полифосфатқа темір және мыс сияқты металл иондары әсер етеді (1.2-сурет). Егер мыс иондары пайда болса, онда мыс иондарының полифосфат жабынынан темір субстратқа ауысуы кезінде гальваникалық бу пайда болады және коррозия дамиды. Егер темір-полифосфат кешені пайда болса, онда ингибирлеу емес, еріту жүреді [2, 24].



1.2 Сурет – Полифосфаттардың түзілуі және олардың судағы екі валентті иондармен реакциясы

Бұл зерттеу жұмысында [36] полифосфатпен өңделген жылу алмастырғыш материалдар мен полифосфатсыз материалдардың коррозия жылдамдығын салыстыру арқылы полифосфаттың ингибиторлық сипаттамаларын талданған. Нәтижесінде жылу алмастырғыш материалдарының коррозиясын тежеу үшін полифосфаттың тиімділігін көрсетті. Полифосфаттың тиімділігі концентрациямен жоғарылайды және температурамен төмендейді.

Жалпы төмен құны, уыттылығы және коррозияға ұшыраған беттерді қорғау қабілетінің арқасында полифосфаттар кеңінен қолданылды. Коррозиядан қорғауды қамтамасыз ететін полифосфаттардың концентрациясы ағынның жылдамдығына, судың құрамына және температураға байланысты [1]. Сонымен қатар, полифосфаттардың коррозияны тежеуді қамтамасыз ету үшін суда жеткілікті ерігіштігі бар екендігі анықталған [2].

1.3.2 Натрий және мырыш полифосфаттарының коррозияға қарсы механизмі

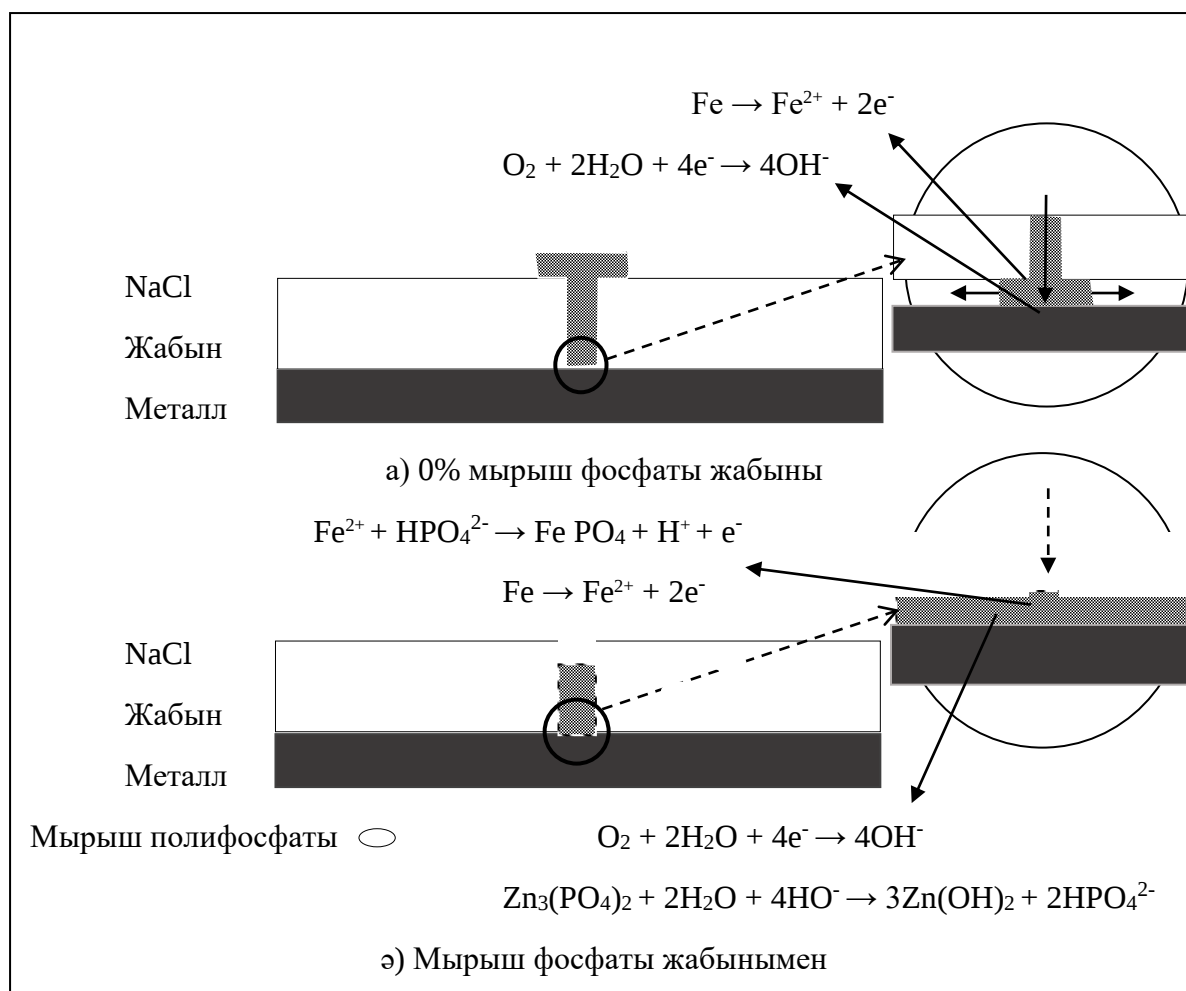
Натрий фосфаттары ерітілген оттегінің қатысуымен ғана тиімді. Бұл жағдайда коррозияның қарқындылығы Cl^- иондарының концентрациясымен, ал оның қалыпқа келу жылдамдығы фосфаттар мен оттегінің концентрациясымен анықталады. Ең аз қорғаныс қасиеттері Na_2HPO_4 , ең үлкені — Na_3PO_4 . Na_2HPO_4 -тің төмен қорғаныс қасиеттері оның гидролизіне байланысты, бұл фазалық шекарада электролиттің жергілікті қышқылдануына әкеледі. Болатта қорғаныс қабықтарының пайда болуы Na_2HPO_4 және Na_3PO_4 ерітінділерінде де жүреді [16].

Натрий полифосфатының ингибиторлық қасиеті ерітіндіден аз еритін тұздардың баяулауын немесе кристалдануын сипаттайды. Бұл ерітіндіде сақталатын және тұнбайтын кальций, магний, барий және басқа металдармен еритін кешендердің (хелаттар) пайда болуына байланысты. Құбырлар мен сүзгілердің қызмет ету мерзімін ұлғайту кезінде кеңінен қолданылатын натрий полифосфатының тоттануға қарсы қасиеттері қазандықтардың қазандықтардың ішкі қыздыру беттеріндегі темір-тотықты және мыс қақтың түзілуін төмендету қабілетін көрсетеді. Ұзақ уақыт бойы натрий полифосфаты қазандардың ресурсын ұзарту, су жылытқыштардың жылу өткізгіштігінің және құбырлардың өткізу қабілетінің төмендеуінің алдын алу үшін қолданылады. Бұл құбылыс оны пайдалану кезінде құбырлардағы кальций мен темір шөгінділерінің азаюына байланысты. Негізінен, натрий гексаметафосфатының қорғаныш концентрациясы 2-ден 100 мг/л-ге дейін өзгереді және іс жүзінде 10-15 мг/л аралығында болады.

Мырыш қорғаныс жабынының пайда болу жылдамдығын арттырып, пайда болу кезеңінде болаттың коррозиясын тежейтіні белгілі. Сонмен қатар, мырыш жабынды жұқа етеді, бұл кейінгі қабаттардың тығыз орналасуына ықпал етеді. Мырыш фосфатын негізіндегі ингибиторлық ерітінділерде пайдалануда бастапқы фосфат ыдырайды және ериді [2, 3]. Содан кейін ерімейтін фосфат пайда болып, металл бетіне түскенде рН артады.

Мырыштың фосфат жабыны болмаған және болған кезде металл бетінің бұзылу механизмдері 1.3-суретте көрсетілген [35]. Ақауы бар жабын (а) агрессивті ортаға ұшыраған кезде коррозия реакциясы жабын/металл интерфейсінде тез өтіп, кенеттен күшейе түседі. Сонымен қатар, ақау салдарынан жабын жойылады. Ал мырыш фосфатымен қапталған ақауды (ә) қорғаудың екі аспектісі бар. Біріншіден, коррозиялық орта жабын/металл интерфейсіне енгенде, мырыш фосфаты және Fe тұрақты темір фосфаттарын шығарады және анодтық коррозия процесін тежейді.

Екіншіден, мырыш фосфаты жабынның гидроксил топтарына қосыла алады, осылайша мырыш фосфаты, жабын және металл субстрат тұрақты қорғаныс қабатын құрайды.



1.3 Сурет – Мырыш фосфатының коррозиялық әсер ету механизмінің схемасы

Яғни, коррозиялық орта жабын/металл интерфейсіне енген кезде, мырыш фосфатының бір бөлігі еріп, Fe-мен әрекеттесіп, ортаның диффузиясын тежейтін тұрақты темір фосфаттарын түзеді. Барлық осы реакциялар жабынның катодтық реакциямен зақымдалуына жол бермейді, коррозиялық ортаның көлденең таралуын болдырмайды және жабын ақауларының коррозиясы мен ақаудың таралуын баяулатады [18, 35].

1.4 Әдебиеттік шолу қорытындысы

Полимерлі мырыш, натрий полифосфаттары болат құбырлары мен жылумен жабдықтау жүйелерінің ішкі коррозиясының ең тиімді ингибиторларының бірі болып табылады.

Натрий полифосфаттарының ингибиторлық әсер ету дәрежесі фосфат немесе қос валентті катиондардың құрамын, әсіресе мырышты енгізу арқылы көбейтілуі мүмкін.

Екі валентті металдардың жеке полифосфаттары суда ерігіштігі төмен болғандықтан су орталары үшін металл коррозиясының ингибиторлары ретінде пайдаланылмайды. Фосфаттардың ингибиторлық әсер ету механизміндегі оттегінің рөлі болат бетінің алдын-ала тотығуы, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ жұқа жабынының қалыптастыруымен тездетеді.

Су орталары үшін металдардың коррозия ингибиторлары ретінде бір мезгілде құрамында фосфат және силикат компоненттері бар сілтілі және сілтілі жер металдарының үйлесімді қатынасындағы заттардың артықшылығы механикалық-ингибиторлық қасиеттерінің жоғары тиімділігі ғана емес, сонымен қатар экономикалық және экологиялық жағынан оңтайлы, қолжетімді.

Әрбір нақты жағдай үшін, қазіргі уақытта, жоғары коррозияға қарсы ингибиторлық композицияны таңдау кезінде, мырыш пен мырыш-натрийдің кремнийлі, кремнийсіз полифосфаттарының физика-химиялық және металл бетін тоттанудан қорғау қасиеттеріне талдау жұмыстары зертханалық жағдайда жүргізіледі.

Жоғарыда айтылғандардың негізінде мақсат, міндеттер қойылып, жұмыстың негізгі бағыттары айқындалды.

2 Зерттеу әдістемелері

2.1 Зерттеуге қажетті реагенттер

Тәжірибені орындау кезінде келесі реагенттер қолданылады:

- Натрий дигидромонофосфаты «т.»;
- Цинк оксиді «т.ү.т.» біліктілігімен;
- Фосфор қышқылы «т.» біліктілігімен;
- Кремний қышқылы «т.ү.т.» біліктілігімен.

2.2 Зерттеудің әдіс-тәсілдері

2.2.1 Натрий полифосфатын алу

Грэм тұзы түріндегі натрий полифосфатын натрий дигидромонофосфатын балқыту және кейіннен балқыманы мыс пластинасында күрт салқындату арқылы алу [17, 37].

2.2.2 Мырыш полифосфатын алу

Мырыш полифосфатын $Zn(PO_3)_2$ түзілуі есебінен $R=1,0$ арақатынаста алынған фосфор қышқылы мен мырыш оксидінен $1200^{\circ}C$ температурада алынады.

2.2.3 Аморфты кремний диоксидін алу

Құрамында кремний бар компонент ретінде аморфты кремний диоксиді қолданылды, ол кремний қышқылын $900^{\circ}C$ кептіру арқылы алынады. Реакцияның молекулалық теңдеуі (2.1):

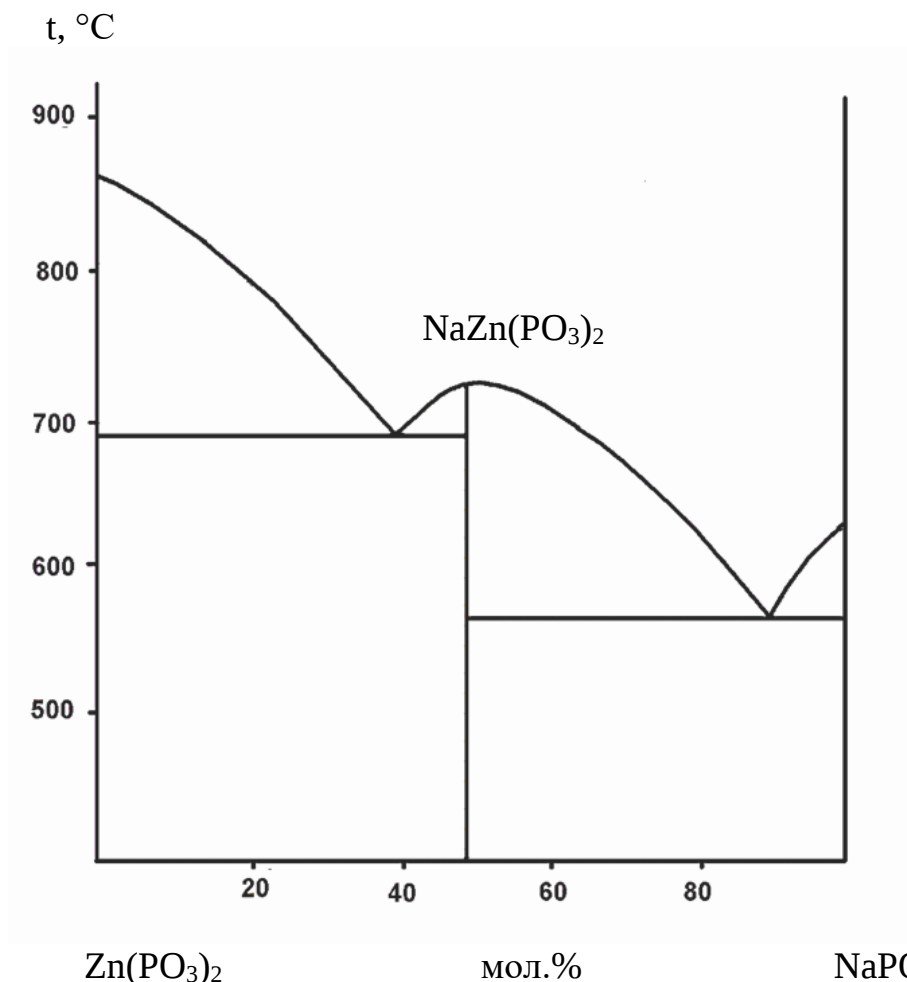


2.2.4 Поли- және силикополифосфаттарды синтездеу

Мырыш полифосфаттары $Zn(PO_3)_2$ және натрий $NaPO_3$ негізінде, мырыш-натрий полифосфаттары $ZnO:Na_2O=(1:1)\div(1:8)$ қатынасында синтезделеді. Құрамында SiO_2 бар мырыш пен мырыш-натрийдің силикополифосфаттары 5-тен 15 мол. % дейін құрайды.

Мырыштың шыны тәрізді полифосфатын алу үшін жоғары температура қажет болғандықтан, $Zn(PO_3)_2-NaPO_3$ [38, 39] жүйесінің белгілі мемлекеттік диаграммасына сүйене отырып (2.1-сурет), $565^{\circ}C$ және $690^{\circ}C$ температураларына жауап беретін екі эвтектика бар, алынған кезде энергия шығындарын азайту үшін бірінші эвтектикалық құрамға сәйкес келетін

шыны синтезделді ($\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5=3,35:1:4,35$) және осы өнім негізінде 750°C және экспозиция уақыты 30 минут кезінде силикополифосфаттар синтезделді.



2.1 Сурет – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ – NaPO_3 жүйенің балқу диаграммасы

2.2.5 Синтезделген полифосфаттардың ерігіштігін анықтау

Гидролиз дәрежесі ерітіндіде пайда болған және аммоний молибдатымен реакция арқылы аналитикалық жолмен анықталған монофосфат иондарының саны бойынша бағаланады [40].

Барлық синтезделген өнімдер үшін ерігіштігі қос суперфосфатты талдау үшін қабылданған әдістеме бойынша P_2O_5 суда еритін формасының құрамы бойынша анықталады. Ерігіштігі 1-10 күн ішінде $\text{Қ:С} = 1:100$ қатынасында және бөлме температурасында 30 минут бойы тазартылған суда өлшенген шыны сынамасы еріту арқылы зерттеледі. Арнайы ротация аппараты да пайдаланылды.

Содан кейін алынған ерітінді сүзуге жіберіледі, ал фильтрат P_2O_5 құрамына сәйкестеліп, колориметриялық әдіспен талданады.

2.2.6 Сынама үлгісін дайындау

Зерттеу жұмыстары барысында сынама үлгілерін дайындау сұйықтықтың коррозиялық әсерін анықтауда маңызды.

Поли және силикополифосфат ерітінділерінің ингибиторлық қабілетін зерттеу статикалық жағдайларда 20-25°C температурада жүргізіледі.

Зерттелетін үлгілер ретінде 28x48x1 мм өлшемді тікбұрышты тақталар қолданылады, олар 3 қн төмен көміртекті болаттан жасалған. Металл бетін зерттеу жұмыстарына дайындау келесідей сатылар бойынша жүргізіледі:

- кедір-бұдырын жою және тегістеу (МемСТ 9.506-87);
- органикалық еріткіштер көмегімен майысыздандыру және мұқият құрғату (МемСТ 2789-73);
- геометриялық өлшемдерін штангенциркуль көмегімен анықтау.

Үлгілерді таңбалап алу және 0,0001 г дәлдікке дейін аналитикалық таразыда өлшемдерін алу. Үлгі массасын және өлшемдерін жазу. Осы алынған геометриялық өлшемдерге орай оның үлгі беті ауданы мына формуламен (2.2) анықталады:

$$S = 2 \left[\left(a \cdot b - \frac{\pi \cdot d^2}{4} \right) + h \left(a + b + \frac{\pi \cdot d}{2} \right) \right] \quad (2.2)$$

мұндағы S – үлгі бетінің ауданы, см²;

a – үлгі ұзындығы, см;

b – үлгі ені, см;

h – үлгі қалыңдығы, см;

d – саңылау диаметрі, см.

Үлгілер 200-250 см³ сыйымдылығы бар шыныаяқтарда нейлон жіптеріне ілінген.

2.2.7 Гравиметриялық әдіс

Әдіс мәнісі: гравиметриялық әдіс дегеніміз зертханалық үлгілердің агрессивті ортада болу уақытында массаның жоғалуын анықтау болып табылады. Зертханалық үлгінің коррозияға төзімділігін бағалау мақсатында тәжірибеден кейін төмендегідей өлшемдер арқылы коррозиялық үрдістің қарқындылығын бағалау жүргізіледі [41]:

- коррозиялық ақаулардың пайда болуы және таралуы;
- тәжірибе кезіндегі үлгінің сыртқы түрінің өзгеруі;
- өлшемдерінің өзгеруі (қалыңдығы);
- тәжірибелік үлгі салмағының өзгеруі.

Белгілі зерттеу мерзімі өткен соң, жоғарыда көрсетілген нұсқаулық бойынша дайындалған модельдік ерітіндіге сынама үлгілері шығарылып,

кептіргіш шкафта 105°C температурада кептіріледі. Коррозияға ұшыраған болат тақташаларының өлшемдері аналитикалық таразыда алынады.

Нұсқаулыққа сәйкес алынған мәндерге сүйене отырып, коррозия жылдамдығының массалық көрсеткішін K_m ($\vartheta_{\text{корр}}$, г/м²·тәу) мына формула (2.3) арқылы анықтаймыз:

$$\vartheta_{\text{корр}} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \cdot 1000 \quad (2.3)$$

мұндағы S – коррозияға ұшырайтын үлгі бетінің ауданы, см²;

τ – коррозия процесінің жүру уақыты, тәу;

m_1 – коррозияға дейінгі үлгінің массасы, г;

m_2 – коррозиядан кейінгі үлгінің массасы, г.

Коррозия жылдамдығының жылдық көрсеткіші ($\vartheta_{\text{ж.корр}}$, г/м²·тәу) мына теңдікпен (2.4) өрнектеледі:

$$\vartheta_{\text{ж.корр}} = \frac{m_{\text{кор.өнімі}}}{S \cdot \tau} \quad (2.4)$$

мұндағы $m_{\text{кор.өнімі}}$ – болат тақтасындағы коррозия өнімінің массасы, мг;

S – коррозияға ұшырайтын үлгі бетінің ауданы, см²;

τ – коррозия процесінің жүру уақыты, тәу.

Қорғаныс әсерінің дәрежесі (Z , %) келесі формула бойынша анықталады (2.5):

$$Z = \frac{\Delta m - \Delta m_1}{\Delta m} \times 100\% \quad (2.5)$$

мұндағы Δm – ингибиторы жоқ ерітіндідегі үлгінің коррозиялық шығындары, г;

Δm_1 – ингибиторы бар ерітіндідегі үлгінің коррозиялық жоғалуы, г.

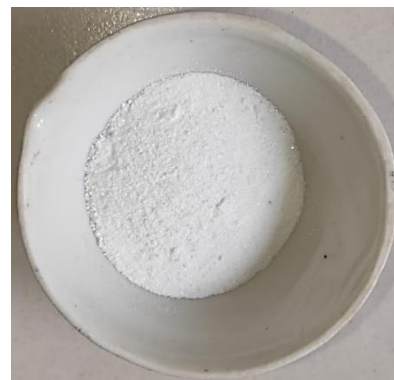
3 Зерттеу нәтижелері

3.1 Мырыш пен мырыш-натрийдің поли- және силико-полифосфаттарын синтездеу және синтезделген өнімдердің химиялық құрамын анықтау

Мырыш $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ мен натрий NaPO_3 полифосфаттары негізінде мырыш-натрий полифосфаттары $\text{ZnO}:\text{Na}_2\text{O}=(1:1)\div(1:8)$ қатынасында және құрамында 5-15 мол.% SiO_2 бар мырыш пен мырыш-натрийдің силикополифосфаттары 2.1, 2.2.2, 2.2.3 және 2.2.4 тарауларында көрсетілген әдістемелер бойынша синтезделді (3.1, 3.2-суреттер, 3.1-кесте).



3.1 Сурет – Дисперсті күйге енген натрий полифосфаты NaPO_3



3.2 Сурет – Ұнтақ түріндегі мырыш полифосфаты $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$

Мырыш пен натрий полифосфаттарын зерттеу барысында $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ – NaPO_3 жүйесінің балку диаграммасынан 720°C -қа сәйкес келеді [18, 39].

3.1 Кесте – $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ жүйесінде алынған өнімдердің химиялық құрамы

№	Фосфаттың құрамы, мол.%				Фосфаттың полимерлену дәрежесі, $\bar{n}$	$\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}$ қатынасы
	ZnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2 жалпы		
1	50,0	0,0	50,0	0,0	42,0	-
2	47,5	0,0	47,5	5,0	22,3	-
3	45,5	0,0	45,0	10,0	12,8	-
4	42,5	0,0	42,5	15,0	8,6	-
5	25,0	25,0	50,0	0,0	66,0	1,00:1
6	11,5	38,5	50,0	0,0	68,0	3,35:1
7	10,0	40,0	50,0	0,0	70,0	4,00:1
8	7,2	42,8	50,0	0,0	70,0	6,00:1
9	5,5	44,5	50,0	0,0	70,0	8,00:1
10	11,0	36,5	47,5	5,0	12,0	3,35:1
11	10,0	35,0	45,0	10,0	8,3	3,35:1
12	10,0	32,5	42,5	15,0	5,8	3,35:1

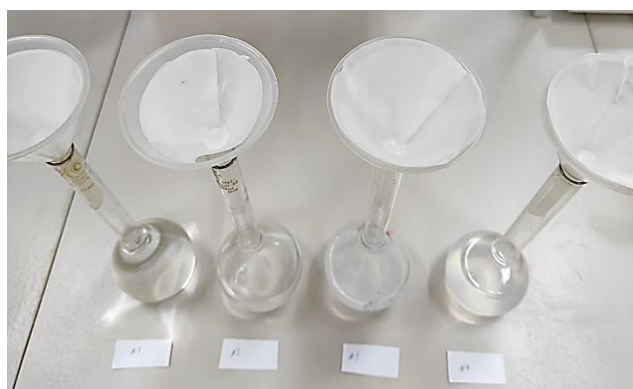
Белгілі болғандай, берілген құрамдар 900°C кезінде 60 минут бойы кейіннен балқыманы шыңдай отырып, шыны көміртекті тигельдерде балқытылған. Қосылыстың пайда болуы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ әйнек тәрізді NaPO_3 механикалық қоспасының жылу қисығының эквимолярлық мөлшерде алынуымен расталды.

3.2 Модификацияланған мырыш полифосфатының ерігіштігін талдау

Зерттеу жұмыстары 2.2.5 бөлімінде көрсетілген әдіс бойынша жүргізілді (3.3, 3.4-суреттер).



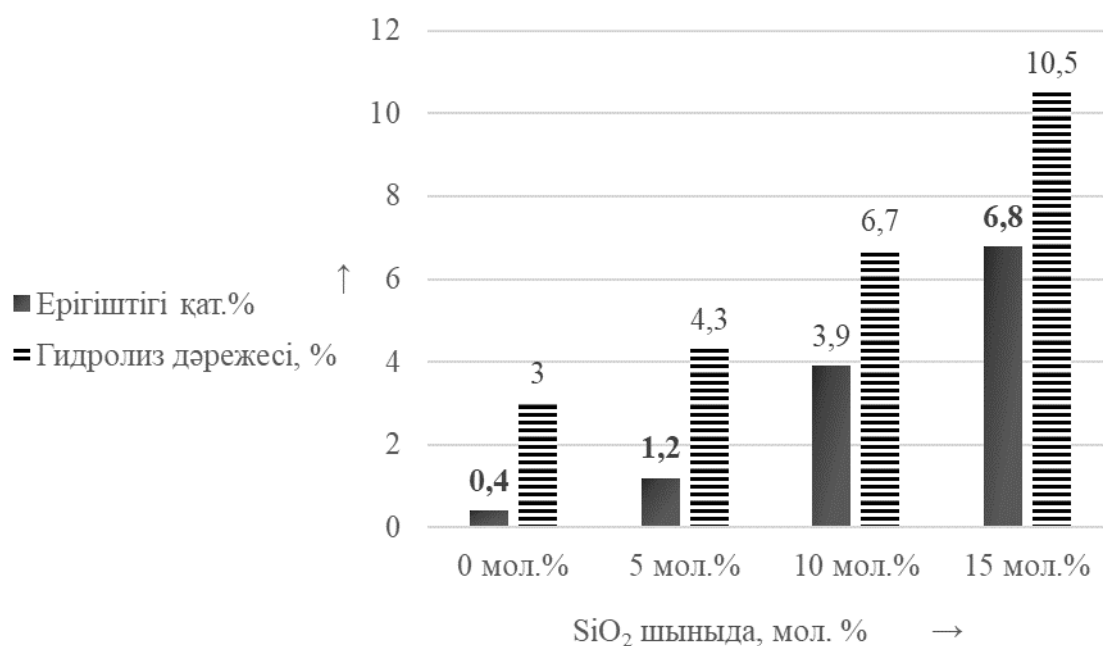
3.3 Сурет – ПЭ-6300 зертханалық шейкері



3.4 Сурет – Сүзу процесі

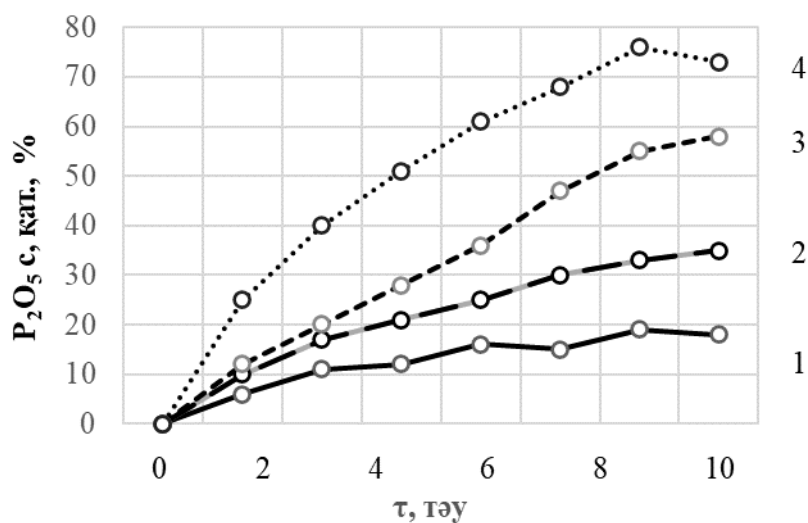
Сілтілі металл оксиді мен кремний диоксидін енгізілген металдар полифосфаттарының ерігіштігі мен реагенттерді су орталарында металл коррозиясының ингибиторлары ретінде пайдалану мүмкіндігін анықтайтын екінші маңызды факторлардың гидролитикалық тұрақтылығы талданды (талдау нәтижелері 3.5, 3.6, 3.7-суреттер мен 3.2-кестеде берілген).

Алынған нәтижелерден (3.5-сурет) кремнийсіз $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ерігіштігі өте төмен және 0,4 қат.% құрайды. 5 мол.% кремний оксидін фосфат құрамына енгізу кезінде оның ерігіштігі $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ -мен салыстырғанда шамамен 3 есе артады. Шыныдағы SiO_2 мөлшерін 15 мол.% дейін арттыру еру жылдамдығын 17 есе арттырады артады. Бұл жағдайда гидролиз дәрежесі шамамен 3 есе жоғарлаған.



3.5 Сурет – Модификацияланған мырыш полифосфаттарының еріту жылдамдығы мен гидролиз дәрежесінің олардың құрамына тәуелділігі

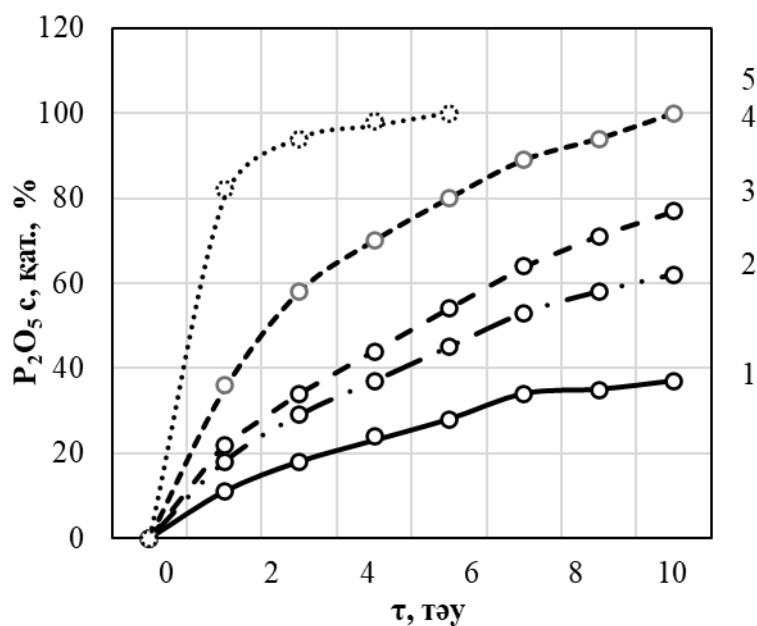
Мырыш пен мырыш - натрий поли- және силикополифосфаттарының кинетикалық еріту қисықтары 3.6-3.7 суреттерде келтірілген.



Әйнектегі SiO₂ құрамы (мол.%): 1 – 0,0; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 15,0.

3.6 Сурет – Мырыш полифосфатының R=1,0 және оның негізіндегі силикофосфаттардың кинетикалық еріту қисықтары

Алынған нәтижелерден (3.6-сурет) кремнийсіз Zn(PO₃)₂ ерігіштігі өте төмен, яғни 10 тәулікте ерігіштігі 20 қат.% аспайды.



ZnO:Na₂O қатынасы сәйкесінше:
 1- 1:1,00; 2 - 1:3,35; 3 - 1:4,00; 4 - 1:6,00; 5 - 1:8,00.

3.7 Сурет – Мырыш-натрий аралас полифосфаттарының ерігіштігінің кинетикалық қисықтары

Мырыш полифосфатын натрий оксидімен өзгерту ерігіштікке одан да көп әсер етеді. Na₂O мөлшерінің артуымен ерігіштік 10 тәулікте шамамен 37, 62, 77, 100 қат.% жетті.

3.2 Кесте – Натрий оксидімен модификацияланған мырыш полифосфаттарының еріту жылдамдығы мен гидролиз дәрежесінің олардың құрамына тәуелділігі

№	Фосфаттың құрамы, мол.%				Суда еритін SiO ₂ құрамы, мол.%	Na ₂ O:ZnO қатынасы	Ерігіштігі қат.%	Гидролиз дәрежесі,%
	ZnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂ шыныда				
1	50,0	0,0	50,0	0,0	0,0	-	0,4	3,0
2	47,5	0,0	47,5	5,0	2,1	-	1,2	4,3
3	45,5	0,0	45,0	10,0	4,1	-	3,9	6,7
4	42,5	0,0	42,5	15,0	5,9	-	6,8	10,5
5	11,5	38,5	50,0	0,0	0,0	3,35:1	17,2	0,6
6	11,0	36,5	47,5	5,0	3,6	3,35:1	31,0	3,8
7	10,0	35,0	45,0	10,0	5,8	3,35:1	39,1	7,2
8	10,0	32,5	42,5	15,0	8,6	3,35:1	42,9	9,6

3.2-кестеге сәйкес, эвтектикалық құрам үшін $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO} = 3,35:1$ қатынасында өнімнің ерігіштігі модификацияланбаған $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ -ге қарағанда 43 есе артады және 17,2 қат.% құрайды (№5 үлгі). Бұл жағдайда гидролиз дәрежесі, керісінше, 5 есе төмендейді. Кремний оксидін мырыш-натрий полифосфатының эвтектикалық құрамына енгізу өнімнің ерігіштігіне аз әсер етеді. 15 мол.% SiO_2 енгізу мырыш-натрийдің кремнийсіз полифосфатымен салыстырғанда ерігіштігін тек 2,5 есе арттырады (№8 үлгі).

Эвтектикалық құрам негізінде синтезделген мырыш-натрий силикополифосфаттарының ерігіштігі (3.2-кестедегі №7-8 үлгілер) мырыштың силикополифосфаттарына (3.2-кестедегі №2-4 үлгілер) қарағанда жоғары. Сонымен қатар, алынған силикополифосфаттардың гидролитикалық тұрақтылығы өнімдегі кремний оксидінің құрамымен анықталады және мырыш силикополифосфаттары үшін де (2-4 үлгілер) және мырыш-натрий силикополифосфаттары үшін де бірдей (6-8 үлгілер).

3.3 Сутегі көрсеткішінің рН өзгеретін заттың табиғаты мен мөлшеріне тәуелділігін анықтау

Модификацияланған мырыш полифосфаттарын еріту процесін зерттеу кезінде алынған ерітінділердің рН өзгеретін заттың табиғаты мен мөлшеріне тәуелділігі 3.3-кестеде көрсетілген. Нәтижелер химиялық аспап рН-метрде алынды.

3.3 Кесте – Мырыш ерітінділерінің рН мәнінің модификациялаушы ерітіндіге тәуелділігі

Көрсеткіштер	Мырыш силикополифосфаты						Мырыш-натрий силикополифосфаты				
Ерітіндінің рН	3,9	3,8	3,85	3,78	3,77	3,7	4,2	4,8	5,0	5,4	5,8
Модификатор мөлшері, мол. %	1	2,5	4	8	9	15	24	37	39,5	43	46

Алынған деректерді талдаудан шығытын қорытынды бойынша, мырыштың силикополифосфаттары ерітінділерінің рН мәні шыныдағы SiO_2 мөлшерінің ұлғаюымен кремнийсіз $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ үшін 3,9-дан 15 мол.% SiO_2 бар мырыштың силикополифосфаты үшін 3,7-ге дейін аздап төмендейді. Ал бұл көрсеткіш натрий оксидін өнімнің құрамына енгізу ерітіндінің сутегі мәні рН 4,8-ге дейін жоғарылауына әкеледі. Осы мәндер ерітінді құрамындағы заттардың табиғатымен қышқылдық және негіздік орта ретінде әсер береді.

3.4 Натрий сульфаты мен хлоридінің модельдік ерітінділеріндегі үлгілердің салмақтық өзгерістері және салмағының жоғалуын зерттеу

Жалпы тұз мөлшері 1000 мг/л болатын NaCl натрий хлориді мен Na₂SO₄ сульфатының модельдік ерітінділерінде осы иондардың көп мөлшері бар суда болатын коррозияға төзімділігі алдын-ала зерттелді. Бұл ретте SO₄⁻² және Cl⁻ иондарының концентрациясы 100-ден 1000 мг/л-ге дейін өзгерді, зерттеу жұмыстары 2.2.6 және 2.2.7 бөлімдеріндегі көрсетілген әдістемелер бойынша жүргізілді, ал зерттеу нәтижелері 3.4-кестеде келтірілген.

3.4 Кесте – Концентрациясына байланысты натрий сульфаты мен хлоридінің модельдік ерітінділеріндегі үлгілердің салмақтық өзгерістері (сынау уақыты 10 тәулік, үлгінің беткі ауданы 28,4 см²)

Коррозиялық орта		Үлгінің массасы, г			Салмақ жоғалуы, Δm, г	g _{корр.} мг/см ² тәу
		Сынамаға дейінгі	Сынамадан кейінгі	Коррозиялық шөгінділер алынғаннан кейін		
NaCl ерітіндісі, мг/л	100	6,6749	6,6554	6,5840	0,0909	0,32
	250	6,8454	6,8203	6,7460	0,0994	0,35
	500	6,3356	6,3061	6,2248	0,1108	0,39
	750	6,9356	6,8991	6,8220	0,1136	0,40
	1000	6,8480	6,8095	6,7316	0,1164	0,41
Na ₂ SO ₄ ерітіндісі, мг/л	100	6,9546	6,9573	6,8836	0,0710	0,25
	250	6,5989	6,5805	6,5251	0,0738	0,26
	500	6,3425	6,3199	6,2488	0,0937	0,33
	750	6,4391	6,4345	6,3255	0,1136	0,40
	1000	6,9094	6,9141	6,7873	0,1221	0,43
Дистилденген су (бақылау)		6,8884	6,8723	6,8202	0,0682	0,24

Алынған нәтижелерден құрамында хлорид иондары бар ерітінділердегі болатын коррозия жылдамдығы 250 мг/л-ге дейін концентрация аймағында күрт өсетінін көруге болады. Хлорид иондарының концентрациясының одан әрі жоғарылауы металдың коррозия жылдамдығына аз әсер етеді. Ал сульфат сульфат иондарының ерітінділерінде 250 мг/л дейінгі концентрацияда коррозия жылдамдығына әлсіз әсер етеді. Коррозия жылдамдығының артуы концентрацияны 1000 мг/л дейін жоғарлатумен көрініс табады.

3.5 Поли- және силикополифосфаттардың қорғаныш қабілеті мен ингибиторлық қасиетін сандық бағалау

Коррозиялық орта ретінде поли- және силикополифосфаттар ерітінділері қызмет етті, олардың концентрациясы P_2O_5 қайта есептегенде 2,0-100,0 мг/л құрайды. Жалпы тұз құрамы 500 мг/л-ден аз сулардағы сынақтар кезінде барлық ерітінділер Алматы су құбыры суында дайындалды және және осы суда дайындалған натрий сульфатының (1000 мг/л) ерітіндісі пайдаланды. Поли- және силикополифосфаттардың қорғаныш қабілетін сандық бағалау үшін қоспасыз суда бақылау сынақтары жүргізілді.

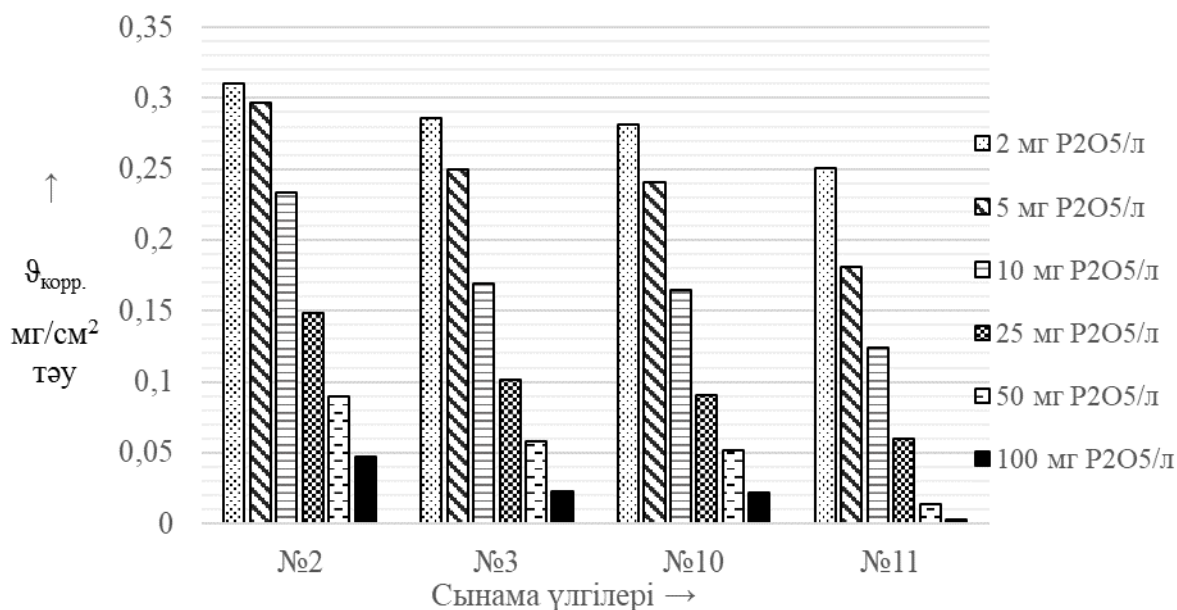
Жоғарыда берілген нәтижелерге сүйене отырып, су ортасында болатын коррозиясының ингибиторлары ретінде суда жақсы ерігіштігі және жеткілікті жоғары гидролитикалық тұрақтылығы бар үлгілер таңдалды. 2.2.6 және 2.2.7 тараудағы әдістемелер бойынша тиімді танылғын №2, 3, 10, 11 (3.1-кесте) үлгілерінің ингибиторлық әсері сульфат иондарының 1 г/л мөлшері бар суларда зерттелді (3.5-кесте, 8-сурет).

3.5 Кесте – Құрамында сульфат-иондары мөлшері жоғары болатын судағы мырыш-натрий силикополифосфаттарының қорғаныс әсерінің дәрежесі, Z, %

Сынама үлгілері	Ерітіндідегі концентрация, мг P_2O_5 /л					
	2	5	10	25	50	100
№2	3	6,7	27,3	53,6	71,8	85,4
№3	10,7	21,8	47,2	68,4	81,8	92,7
№10	12,1	24,7	48,3	71,5	83,7	93,1
№11	21,7	43,5	61,4	81,3	95,9	99,1

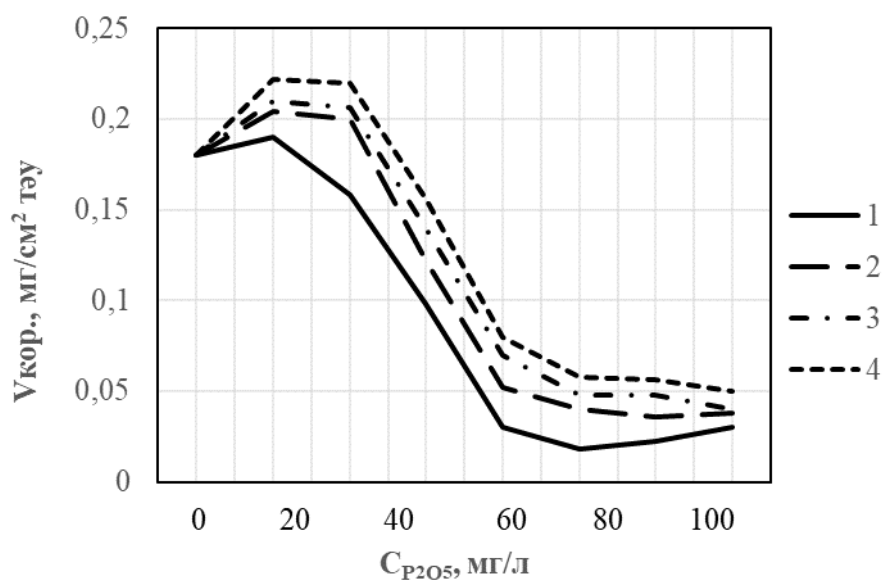
№ 2, 3, 10 үлгілермен салыстырғанда №11 үлгідегі натрий иондарының болуымен және 100,0 мг P_2O_5 /л концентрациясына дейін артуымен қорғаныс әсері 3.5-кестеге сәйкес жоғары 99,1 пайызға сәйкес келеді.

Зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, ерітіндіде фосфор оксидінің концентрациясы өсуімен коррозиялық процестің жылдамдығы төмендейді. Сәйкесінше, №11 үлгідегі шыны суда 2,0 мг P_2O_5 /л концентрациясы кезінде болат үлгісінің коррозия жылдамдығы тәулігіне $0,251 \text{ мг/см}^2$ құрайды, яғни тоттану үрдісі 1,27 есе азаяды (3.8-сурет). Осы шынының ерітіндідегі концентрациясы 10,0; 25,0 және 50,0 мг P_2O_5 /л болғанда коррозия жылдамдығы 0,124; 0,060 және 0,014 мг/см² дейін төмендейді.



3.8 Сурет – Құрамында сульфат-иондары бар судағы мырыш-натрий силикополифосфаттарының коррозия жылдамдығы (1 г/л Na₂SO₄ бар бақылау ерітіндісі, $\vartheta_{\text{корр.}} = 0,32 \text{ г/см}^2 \text{ тәу}$)

2.2.6 және 2.2.7 тараудағы әдістемелер бойынша синтезделген өнімдердің ингибиторлық әсері хлорид иондарының 0,5 г/л мөлшері бар суларда зерттелді (3.9, 3.10-суреттер).

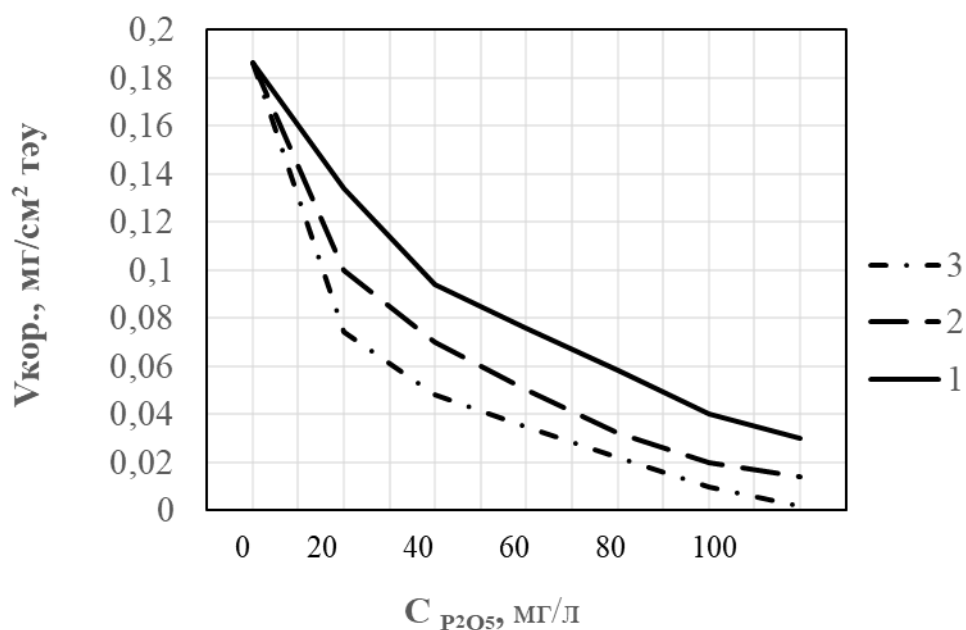


Фосфаттың құрамы: 1 – Zn(PO₃)₂; 2 – (Na₂O, ZnO)(PO₃)₃;
3 – (4 Na₂O, ZnO)(PO₃)₃; 4 – (8 Na₂O, ZnO)(PO₃)₃.

3.9 Сурет – Мырыш-натрий полифосфаттарының ерітінділеріндегі болаттың коррозия жылдамдығы (500 мг/л NaCl бар бақылау ерітіндісі, $\vartheta_{\text{корр.}} = 0,18 \text{ мг/см}^2 \text{ тәу}$)

Тұз мөлшері 500 мг/л судағы алынған мәліметтерден полифосфаттардың аз мөлшерде қосу металдың коррозия жылдамдығын арттырады (3.9-сурет). Судағы концентрациясы 2 мг P_2O_5 /л болған мырыш полифосфаты үшін бақылау үлгісімен салыстырғанда коррозия жылдамдығының 1,06 есе артуы байқалады. Ал $Na_2O:ZnO=1:1=4:1$ болатын мырыш-натрий полифосфаттары үшін концентрация аймағы 10 – 13 мг P_2O_5 /л кезінде коррозия жылдамдығы 1,15 есе өссе, $Na_2O:ZnO=8:1$ мырыш-натрий полифосфаты үшін коррозия жылдамдығы 1,2 есе асып, 15 мг P_2O_5 /л дейін артады. Аралас фосфаттар концентрациясының артуы металл коррозиясының жылдамдығын тежейді, ол 100 мг P_2O_5 /л болған кезде $Na_2O:ZnO$ қатынасы 1:1, 4:1 және 8:1 тең мырыш-натрий полифосфаттары үшін 86,4, 84,5 және 81,8% қорғаныс әсерінің дәрежесіне сәйкес келеді.

Мырыш полифосфаттарының құрамына кремний оксидін енгізу олардың ингибиторлық қасиеттерін едәуір арттырады (3.10-сурет). Яғни, 2 мг P_2O_5 /л концентрация аймағында қорғаныс әсері 7,2 және 21,8% құрайды, сәйкесінше әйнектегі SiO_2 мөлшері – 5 және 10 моль.% (1 және 2 қисықтар). Коррозия жылдамдығының ең үлкен тежелуі эвтектикалық құрам негізінде синтезделген $Na_2O:ZnO:P_2O_5:SiO_2=3,35:1:4,35:0,45$ қатынасы бар мырыш-натрий силикополифосфаты ерітінділерінде байқалады (3-қисық).



Фосфаттағы кремний оксидінің құрамы (мол.%):
1- 5,0; 2 – 10,0; 3 – 15,0

3.10 Сурет – Мырыштың (1-2) силикополифосфаттарының және эвтектикалық құрамдағы (3) мырыш-натрийдің ерітінділеріндегі болаттың коррозия жылдамдығы (500 мг/л NaCl ерітіндісі)

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертация тақырыбы бойынша зерттеу нәтижелері:

1) Әр түрлі қатынаста кремний қышқылымен түрлендірілген мырыш және мырыш-натрий полифосфаттары синтезделді.

2) Мырыш полифосфатын натрий оксидімен $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5=3,35:1:4,35$ қатынасы кезінде өзгерту $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ - мен салыстырғанда шыныдағы SiO_2 мөлшерін арттыруымен еру жылдамдығы мен гидролиз дәрежесі бірнеше есе арттырады. Мырыш полифосфатын натрий оксидімен өзгерту ерігіштікке көп, ал кремний оксидін мырыш-натрий полифосфатының эвтектикалық құрамына енгізу өнімнің ерігіштігіне аз әсер етеді. Сондай-ақ зерттеу кезінде алынған ерітінділердің рН мәні шыныдағы SiO_2 мөлшерінің ұлғаюымен төмендеп, натрий оксидін енгізуімен арттады.

3) Тұщы суларда, сульфат иондары көп суларда кремний оксидін полифосфатқа енгізу болаттың коррозия жылдамдығын 2,0-10,0 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ концентрациясының диапазонында 1,5-3 есе, ал 20,0-100,0 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ концентрациясында шамамен 2 есе төмендететіні анықталды. Бұл ретте шыныда кремний оксиді мөлшерінің өсуімен силикополифосфаттардың ингибиторлық әсерінің дәрежесі артады және 100,0 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ концентрациясы кезінде қорғаныс дәрежесі максималды көрсеткішке жетті.

4) Кремнийсіз полифосфаттар ерітінділерінде $\text{ZnO}:\text{Na}_2\text{O}=1:2$ қатынасында фосфат ерітінділеріндегі металл коррозиясының жылдамдығы ингибиторлары жоқ суға қарағанда жоғары болады, бірақ бірдей концентрациядағы натрий полифосфаты ерітінділеріне қарағанда төмен. 100 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ концентрациясы кезінде тек натрий оксидімен модификацияланған мырыш полифосфаттары ерітінділерінің қорғаныш әсерінің дәрежесі 90% - дан аспайды.

5) Силикополифосфаттағы $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO} = 3,5:1$ қатынасында 2 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ концентрациясы кезінде оның сулы ортада болатқа (Ст3) қатысты коррозия жылдамдығы модификацияланбаған мырыш силикофосфатының коррозия жылдамдығынан 6 есе жоғары. Мырыш-натрий силикополифосфатының 100 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ дейін жоғарылауы металдың коррозия процесін толығымен тежейді.

Берілген міндеттердің толықтай орындалуына баға беру. Зертханалық жұмыс бойынша қойылған барлық міндеттер шешімін тапты. Атап айтқанда, әр түрлі қатынаста синтезделіп алынған өнімдердің негізгі қасиеттері зерттелді, олардың коррозиялық әсері көрсетілді.

Алынған нәтижелерді бағалау. Барлық алынған нәтижелер сенімді көрсеткіштер көрсетті, себебі химиялық аспаптарды жетік қолдана отырып физика-химиялық қасиеттері алынды, оған сай таңдалынып алынған өнімдер сынамаларының Ст3 маркадағы болат үлгілеріне ингибиторлық қорғаныс әсері жоғары болды.

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы магистрлік диссертацияда төмендегідей нормативтік сілтемелер колданылған:

МемСТ 7.1-2003 СИБИБД. Құжаттардың биографиялық жазылымы.

МемСТ 7.32-2001 СИБИБД. Ғылыми-зерттеу жұмысы туралы есеп. Рәсімдеу құрылысы мен ережелері.

МемСТ 79-95 СИБИБД. Реферат және андатпа.

МемСТ 12.1.007-76. Зиянды заттар. Жіктеу және жалпы қауіпсіздік талаптары.

МемСТ 4517-87. Реактивтер. Сараптама кезінде колданылатын қосымша ерітінділер мен реактивтер.

МемСТ 6709-72 Дистилденген су.

МемСТ 23932-90 Е. Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар.

МемСТ 25336-82 Е. Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 1770-74. Зертханалық шыны ыдыс. Цилиндрлер, колбалар, сынақ түтіктері. Жалпы техникалық талаптары.

МемСТ 20292-74. Сыйымдылығы 100, 200, 500, 1000 мл өлшемді колбалар. Техникалық талаптар.

МемСТ 9.305-84. Коррозиядан және тозудан қорғаудың бірыңғай жүйесі. Металл және металл емес Бейорганикалық жабындар. Жабындарды алудың технологиялық процестерінің операциялары.

МемСТ 9.502-82. Коррозиядан және қартаюдан қорғаудың бірыңғай жүйесі. Су жүйелеріне арналған металл коррозиясының ингибиторлары. Коррозиялық сынау әдістері.

МемСТ 9.506-87. Коррозиядан және қартаюдан қорғаудың бірыңғай жүйесі. Су-мұнай орталарындағы металл коррозиясының ингибиторлары. Қорғаныс қабілетін анықтау әдістері.

МемСТ 9.905-82. Коррозиядан және тозудан қорғаудың бірыңғай жүйесі. Коррозиялық сынау әдістері. Жалпы талаптар.

МемСТ 380-2005. Кәдімгі сападағы көміртекті болат. Маркалар

МемСТ 2789-73. Бетінің кедір-бұдырлығы. Параметрлері мен сипаттамалары.

МемСТ 10398-2016. Реактивтер және ерекше таза заттар. Негізгі затты анықтаудың комплексонометрлік әдісі.

МемСТ 20851.2-75. Минералды тыңайтқыштар. Фосфаттарды анықтау әдістері. М.: Мемстандарт, 1990. – 37 б.

МемСТ 16306-80. Қос түйіршікті Суперфосфат. Техникалық шарттар.

МемСТ 24978-91 (ISO 4740-85). Мыс-мырыш қорытпалары. Мырышты анықтау әдістері.

ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл магистрлік диссертацияда тиісті анықтамалары бар мынадай шартты белгілер мен қысқартуларды пайдаланады:

МемСТ – Мемлекеттік стандарт

т. – таза

т.ү.т. - талдау үшін таза

рН – сутегі көрсеткіші

г – грамм

тәу – тәулік

мин. – минут

мл – миллилитр

г/л – грамм литрға

мг/л – миллиграмм литрға

°С – Цельсий бойынша градус

Қ:С – Қатты мен сұйықтың қатынасы

Z – қорғаныс (ингибирлеу) әсерінің дәрежесі

мм – миллиметр

мол.% – пайызбен мольдік үлес

кат.% – пайызбен салыстырмалы ерігіштік

1 мг P_2O_5 /л – 100 мл құрамында 1 мг P_2O_5

ν – сіңіру жиілігі

ИҚ – Инфрақызыл

СтЗ – қоспаланбаған аз көміртекті болат

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Сенатов С.Н. О предупреждении износа трубопроводов централизованного теплоснабжения // Энергетика. – Алматы. – 2017. – №1(60). – с. 34–36.
- 2 ZakiAhmad, CHAPTER 6 - CORROSION CONTROL BY INHIBITION / Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. – 2006. – p. 352-381.
- 3 Насибуллина О.А. Ингибиторная защита от коррозии в нефтяной промышленности // Нефтегазовое дело: Уфа. – 2019. – Т.17. – No 1.
- 4 Dorokhova E.A., Burkitbaeva B.D., Melsitova I.B., Ahkmetov T.Z., Kapralova V.I. Investigation of Inhibitor Polyphosphate Properties for Rotating Steel Disk Electrode in Potassium Nitrate Sol. // Eur. ChemTech. - 2000. - №2.
- 5 Naderi R., Attar M.M. The inhibitive performance of polyphosphate-based anticorrosion pigments using electrochemical techniques // Dyes Pigm. – 2009. – №3. – 349–354.
- 6 Coan T., Barroso G.S., Machado R.A.F., De Souza F.S., Spinelli A., Motz G. A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection // Prog. Org. Coat. – 2015. – 89. – p. 220-230.
- 7 Rawat N.K., Ahmad S. Synergistic effect of nanosize and irradiation on epoxy/ conducting poly(o-phenyldiamine) nanospheres composite coatings: synthesis, characterization and corrosion protective performance // Mater. Chem. Phys. – 2018. – 204. – p. 282-293.
- 8 Niu L.Y., Jiang Z.H., Li G.Y., Gu C.D., Lian J.S. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy // Surf. Coat. Technol. – 2006. – 200. – p. 3021-3026.
- 9 Li G., Niu L., J. Lian, Jiang Z. A black phosphate coating for C 1008 steel // Surf. Coat. Technol. – 2004. – 176. – p. 215-221.
- 10 Сороченко В.Ф., Шутько А.П., Павленко Н.И. и др. Эффективность ингибиторов коррозии в системах оборотного водоснабжения // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – № 7. – с.37-39.
- 11 Henuin B., Blink R., Brixner L.H. Испытание цинкфосфатных ингибиторов для противокоррозионной обработки воды // Corrosion. – 1996. – Vol.52. – №3. – p. 584-594
- 12 Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Общая, теоретическая и неорганическая химия. Монография. — Киев: Наукова Думка, 1998. — 297 с.
- 13 Конденсированные фосфаты // Электронные ресурсы. URL: https://studbooks.net/76182/agropromyshlennost/kondensirovannye_fosfaty. Дата посещения: 10.09.2021
- 14 Calvert E., Gambino M., Michel M. L. Bull. Soc. Chim. – France. – 1965. – №6.
- 15 Балабан-Ирменин Ю. В., Липовских В. М., Рубашов А. М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей / 2-е изд., перераб., доп. – М.: Новости теплоснабжения, 2008. – 288 с.

16 Феденко А.Н. Применение полифосфата натрия в химводоподготовке: особенности, практика и экономическая эффективность // Новости теплоснабжения. – 2002. – № 11. – с. 29-30.

17 Черчес Г.Х. Получение и исследование стеклообразных полифосфатов щелочных металлов с различной средней степенью полимеризации // Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: Белорус. технол. ин-т им. С.М. Кирова. - Минск: [б. и.], 1977. - 22 с.

18 Капралова В.И., Фишбейн О.Ю., Жакитова Г.У., Джусипбеков У.Ж. Ингибиторы коррозии металлов на основе модифицированных полифосфатов цинка / Журн. «Коррозия: материалы и защита». – 2006. – № 5. – с. 20-23.

19 Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов / Учебник. – М.: Химия, 1979. – 240 с.

20 Нурлыбаев И.Н. Химия и технология низкотемпературных полифосфатных удобрений: монография / И.Н. Нурлыбаев, М.Х. Ким. Н.К. Жакирова. – Алматы: Казак университеті, 2015. – 242 с.

21 Тананаев И.В. Химия фосфатов металлов / Неорганическая химия. – 1980.

22 Пономарев В.Г., Тиунов К.А., Кудрявский Ю.П. Изучение закономерностей получения фосфата цинка, разработка и освоение аппаратурно-технологического передела для промышленного производства противокоррозионных фосфатирующих составов // Современные наукоемкие технологии, 2005. – № 6. – с. 67-67.

23 Балғышева Б.Д., Қуанышева Г.С., Далабаева Н.С., Жамансариева Қ.Ө. Фосфаттардың химиялық технологиясының практикумы: оқу-әдістемелік құрал. – Алматы: Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2014. — 120 с.

24 Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Корр. и защита от корр. / Под ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛит. – 2002. – 336 с.

25 Байдюков Е.Н. Внутренняя коррозия нефтегазовых труб: причины, механизмы и меры по её уменьшению с помощью ингибиторов коррозии // Инновации. Наука. Образование. – 2021. – № 47. – с. 1559-1564.

26 Ахмеджанов Т.Қ., Қартабай А.Т., Нуранбаева Б.М., Молдабаева Г.Ж. Мұнай-газ жабдықтарын коррозияға қарсы қорғау. – Оқулық. Алматы, ЖШС РПБК «Дәуір», 2011. – 333 б.

27 Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Корр. и борьба с ней. Введение в корр.-ную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. Сухотина А.М. - Л.: Химия. - 1989. – 456 с.

28) Стась Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии: учебное пособие / Н. Ф. Стась. – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – 93 с.

29 Икаев А.М. Химическое модифицирование поверхности оксидов железа, меди, олова, магния и цинка кремний- и фосфорорганическими соединениями: автореф. дис. на соискание ученой ст. канд. хим. наук.: Москва, - 2008. - 143 с.

30 Long X., Fuchun L., Zhenyu W., Wei K., En-Hou H., Gangxin J., Jun W., Haijun H. The effect of surface modification of zinc particles with phosphoric acid on the corrosion resistance of cold galvanizing coatings // Progress in Organic Coatings. – 2018. – 114. – pages 90–101.

31 Lynch A.B., Cape Thomas W. Испытание ингибирующих композиций в лабораторных условиях и в системе распределительной воды // Corrosion. – Vol.43. – № 3. – p. 328-340.

32 Капралова В.И., Фишбейн О.Ю., Жакитова Г.У., Джусипбеков У.Ж. Ингибиторы коррозии металлов на основе силикополифосфатов / Химический журнал Казахстана. – 2005. – № 4. – с. 349-361.

33 Далбанбай А., Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Мырзабекова Ш.У., Исследование возможности использования кристаллических силикофосфатных ингибиторов для антикоррозионной обработки сульфатных вод. Модернизационный вектор развития науки в XXI веке: традиции, новации, преемственность, г. Санкт-Петербург. СПб.: Изд-во «КультИнформПресс», 2016. – 143 с.

34 Алмагамбетова С.Т., Бегалиева Д.У. Антикоррозионная обработка воды силикополифосфатами натрия // Вестник КазАТК. – Алматы. – 2009. – №4. – 267-270 с.

35 Wan H., Song D., Li X., Zhang D., Gao J., Du C. Effect of Zinc Phosphate on the Corrosion Behavior of Waterborne Acrylic Coating/Metal Interface // Materials. – 2017. – №10. – 654.

36 Nikitasari A., Sundjono, Priyotomo G, Royani A. Polyphosphate performance for inhibiting corrosion of heat exchanger materials // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2020. – 9. – №2. – p. 745–75.

37 Алехина, Е. А. Неорганический синтез: практикум / Е. А. Алехина, И. В. Скворцова. — Омск : Издательство ОмГПУ, 2019. – 118 с.

38 Липин А.Б., Липин В.А. Фазовые диаграммы: учеб. пособие. - СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 106 с.

39 Кривовязов Е.Л., Палкина К.К., Воскресенская Н.К. Диаграммы плавкости двойных систем из метафосфата цинка // Докл.АН СССР. – 1967. – Т.174. – № 3. – 610 с.

40 Водопьянова С.В. Технология простого суперфосфата: учебное пособие / С.В. Водопьянова, Р.Е. Фомина, О.Ю. Хацринова.; М-вообраз. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2012. – 88 с.

41 Атанов Н.А. Ингибиторная обработка оборотной воды: лабораторный практикум / Атанов Н.А. – Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2019. – 53 с.