



НАО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
К.И.Сатпаева»

Исаева Сабина

«СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ СИЛИКОФОСФАТНЫХ
ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Алматы 2019

СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



«Допущена к защите»
Заведующий кафедрой ХТНВ
Канд. химич. наук, доцент
Н.М. Жунусбекова
« 6 » *сентя* 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ
СИЛИКОФОСФАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ»

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Выполнил выпускник: *Исаева С.Н.*

Исаева С.Н.

Научный руководитель *Капралова В.И.* д.т.н., ассоц. проф., доцент Капралова В.И.

Нормоконтролер: *Мирзабекова Ш.У.*

тьютор Мирзабекова Ш.У.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

46 стр., 10 рисунков, 4 таблицы, 84 использованных источников.

Ключевые слова: отходы крупнокусовой отсадки, марганцевая руда, кислотно-термический метод, силикофосфатные ингибиторы.

Цель работы - изучение возможности синтеза новых силикофосфатных ингибиторов коррозии на основе марганецсодержащих отходов месторождения Жайрем.

Задачи: с использованием различных физико-химических методов исследования изучить хвосты крупнокусовой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем; синтезировать на основе отобранных образцов силикофосфатные ингибиторы; исследовать растворимость и количественный состав синтезированных продуктов; изучить ингибиторные свойства новых силикофосфатных материалов.

Методы: РФА, электронно-зондовый анализ, гравиметрия.

Результаты: Изучен вещественный и фазовый состав отходов крупнокусовой отсадки марганецсодержащей руды месторождения Жайрем и на их основе синтезированы кислотно-термическим методом силикофосфатные продукты при температурах 200; 400 и 600°C. Изучена растворимость и показано, что оптимальным составом в качестве ингибитора коррозии является силикофосфат, полученный при 200°C. Показано, что данный продукт при концентрации 80 мгР₂О₅/л снижает скорость коррозии стали Ст3 в 1,7 раз.

РЕФЕРАТ

46 б., 10 сурет, 4 кесте, 84 дерек көзі пайдаланылды.

Түйінді сөздер: кең таралған қалдықтар, марганец кендері, қышқыл-термиялық әдіс, кремний фосфатының ингибиторлары.

Жұмыстың *мақсаты* - Жайрем кен орнында марганец бар қалдықтар негізінде жаңа кремний фосфатының коррозияға қарсы ингибиторларын синтездеу мүмкіндігін зерттеу.

Қойылған *тапсырмалар:* Жайрем кенорнынан алынған әртүрлі физика-химиялық зерттеу әдістерін пайдалана отырып, бірқалыпты марганец кенінің қалдықтарын зерттеу; таңдалған үлгілерге негізделген кремний фосфатының ингибиторларын синтездеу; синтезделген өнімдердің ерігіштігі мен сандық құрамын зерттеу; жаңа силикофосфатты материалдардың ингибиторлық қасиеттерін зерттеу.

Әдістері: Рентгендік флуоресценттік талдау, электронды зонды талдау, гравиметрия.

Нәтижесі: Жайрем кен орнындағы марганец бар кенді үлкен көлемдегі қалдықтардың материалды-фазалық құрамы зерттелді және олардың негізінде кремний-фосфат өнімдері 200, 400 және 600° С температурада қышқыл-термиялық әдіспен синтезделді. Ерігіштігі зерттелді және коррозия ингибиторы ретінде 200 ° С температурада алынған оңтайлы құрамы силикофосфатты көрсетті. Бұл өнім 80 мг Р₂О₅/л концентрациясы кезінде St3 болатының коррозия жылдамдығын 1,7 есе азайтады.

ABSTRACT

46 p., 10 figures, 4 tables, 84 sources are used.

Key words: large-scale jigging waste, manganese ore, acid-thermal method, silicophosphate inhibitors.

The *purpose* of the work is to study the possibility of synthesizing new silicophosphate corrosion inhibitors based on manganese-containing waste from the Zhairem field.

Objectives: to study the tails of lumpy manganese ore deposits from the Zhairem deposit using various physicochemical research methods; synthesize silicophosphate inhibitors based on selected samples; investigate the solubility and quantitative composition of the synthesized products; to study the inhibitory properties of new silicophosphate materials.

Methods: X-ray fluorescent analysis, electron probe analysis, gravimetry.

Results: The material and phase composition of the waste of large-size jigging of manganese-containing ore from the Zhairem deposit was studied and, based on them, silicophosphate products were synthesized by the acid-thermal method at temperatures of 200; 400 and 600 ° C. Solubility was studied and it was shown that the optimal composition as a corrosion inhibitor is silicophosphate obtained at 200° C. It is shown that this product at a concentration of 80 mgP₂O₅/l reduces the corrosion rate of St3 steel by 1.7 times.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1. Литературный обзор	
1.1 Общие сведения об ингибировании как защиты от коррозии	8
1.2 Состав, структура, важнейшие свойства и получение полимерных фосфатов	13
1.3 Технологические аспекты применения полимерных фосфатов как ингибиторов коррозии металлов в водных средах	16
1.4 Необходимость применения силикофосфатных ингибиторов	23
1.5 Механизм ингибирующего действия полимерных фосфатов	25
1.6 Выводы из литературного обзора	28
2. Методы и методики исследований	
2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа	30
2.2 Методика проведения экспериментов	30
3. Экспериментальная часть	
3.1 Исследование вещественного и фазового состава отвальных хвостов крупнокусковой отсадки, полученных при обогащении марганцевой руды месторождения «Жайрем»	33
3.2 Синтез силикофосфатных материалов на основе хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения «Жайрем».	35
3.3 Изучение ингибирующих свойств синтезированных силикофосфатных материалов	36
Заключение	41
Список использованной литературы	42

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. В современном мире актуальность антикоррозионной защиты металла и других видов конструкций, различных изделий и материалов набирает обороты во многих странах мира. Нерешенная проблема коррозии тормозит технический прогресс во многих промышленных отраслях. Из-за растущего использования высокопрочных материалов в промышленности, особенно агрессивных сред, высоких температур и давлений проблема коррозионной стойкости обрела актуальность в промышленно-развитых странах с большим металлическим фондом, в особенности в век промышленного развития [77, 78].

Коррозия является вездесущей проблемой, которая продолжает иметь большое влияние в широком спектре промышленного применения и продукции. Коррозия приводит к деградации и возможному выходу из строя компонентов и систем, как в обрабатывающей промышленности, так и в перерабатывающей промышленности, а также в сфере обслуживания многих компонентов. Ежегодно коррозия вызывает огромные финансовые потери, и основной ущерб, вызванный коррозией, - это не потеря самого металла, а огромные затраты на продукты, разрушаемые коррозией. Истинные потери от этого не могут быть определены путем оценки только прямых потерь, которые включают стоимость разрушенного сооружения, стоимость замены оборудования, стоимость мер по защите от коррозии. Еще больший ущерб наносят простой оборудования при замене корродированных деталей и узлов, утечка продукта, нарушение технологических процессов [42].

Потери от коррозии металлов огромны и наносят ущерб экономике стран. В США по последним подсчетам НАСЕ ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составили 3,1 % от ВВП (276 млрд. долларов). В Германии этот ущерб составил 2,8 % от валового национального продукта. По оценкам экспертов из разных стран эти потери в промышленно развитых странах колеблются от 2 до 4 % ВВП. При этом потери металла, подверженных коррозии, составляют от 10 до 20 % годового производства стали. Согласно исследованиям журнала «npj Materials Degradation», в 2014 году коррозия металлов и её последствия нанесли ущерб экономике Китая на сумму около 310 миллиардов долларов (3,34% ВВП страны). Для предотвращения миллиардных убытков, вызываемых коррозией металлических конструкций и оборудования, возникает необходимость антикоррозионных мероприятий. Защитные мероприятия должны обеспечивать высокую эффективность, а также доступность и простоту в технологическом исполнении [79,80,2,44].

Исходя из вышеизложенного, целью данной дипломной работы является изучение возможности синтеза новых силикофосфатных ингибиторов коррозии на основе марганецсодержащих отходов месторождения Жайрем, которые могут быть использованы, как добавки в водных растворах для замедления образования коррозионных отложений.

Объектом исследования служили хвосты крупнокусовой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем. Разведанные запасы марганцевых

руд позволяют развивать марганцеворудную промышленность, способную обеспечить сырьем производителей марганцевых сплавов Казахстана. Высокое качество казахстанских руд позволяет считать развитие марганцевой промышленности в Республике необходимым и эффективным. Но для этого следует разработать технологии по утилизации или переработке образующихся хвостов при переработке марганцевых руд.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- с использованием различных физико-химических методов исследования изучить хвосты крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем;

- синтезировать на основе отобранных образцов силикофосфатные ингибиторы;

- исследовать растворимость и количественный состав синтезированных продуктов;

- изучить ингибиторные свойства новых силикофосфатных материалов.

Научная новизна проведенных исследований заключается в том, что впервые систематизированы результаты исследований свойств силикофосфатных соединений; выявлены общие закономерности изменения их растворимости, ингибирующего действия и последействия; предложен механизм формирования защитных покрытий на поверхности металла в растворах силикофосфатных продуктов; оптимизированы составы ингибиторов по величине защитного эффекта.

Практическая значимость работы заключается в создании новых типов силикофосфатных ингибиторов коррозии на основе хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды, что снизит экологическую нагрузку в регионах расположения обогатительных фабрик.

1. Литературный обзор

1.1. Общие сведения об ингибировании как защиты от коррозии

Коррозия объясняется необратимой межфазной реакцией исходного вещества (металла, керамики, полимера) с окружающей средой, которая приводит к расходу материала или растворению в материале окружающей среды. Часто коррозия приводит к последствиям, которые наносят ущерб целостности исходного материала. В термин «коррозия» не включены физические или механические процессы, такие как плавление или испарение, истирание или механическое повреждение. Коррозия возникает из-за естественной тенденции, когда большинство металлов возвращаются в свое естественное состояние; железо вернется в свое естественное состояние - оксид железа. Металлы могут подвергаться коррозии в результате прямой реакции металла с химическими веществами [1].

Известно, что коррозия металлов, и в частности железа и малоуглеродистых сталей, являющихся основными конструкционными материалами систем водоснабжения, имеют электрохимическую природу и обусловлена протеканием двух сопряженных электрохимических реакций [3-7]: анодной ионизации металла



и катодного восстановления окислительного компонента коррозионной среды, которым для случая водных сред является кислород:



При электрохимической коррозии металлов в воде в результате вторичных процессов продукты катодной и анодной реакций (ионы металла и гидроксильные ионы) могут взаимодействовать друг с другом и компонентами раствора с образованием вторичных продуктов коррозии, которые в дальнейшем могут претерпевать различные изменения. Так, гидроксид железа (II), взаимодействуя с растворенным в воде кислородом, может образовывать гидроксид железа (III), который практически не обладает защитными свойствами [5]:

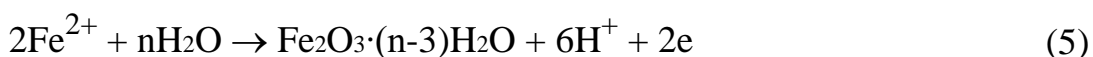


При этом, под воздействием различных факторов (температура, состав коррозионной среды, продолжительность процесса, гидродинамика и др.) гидроксид железа (III) способен трансформироваться в такие соединения как гетит $\alpha\text{-FeOOH}$, акаганеит $\beta\text{-FeOOH}$, лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, аморфные фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и т.п. В работах [8-9] проанализирован состав внутритрубных

отложений стальных водопроводов и установлено, что поверхностный твердый слой состоит из оксидов трехвалентного железа красно-бурого цвета (примерно 80%) и примесей оксидов металлов – аналогов железа, карбонатов кальция, магния и других солей, адсорбированных из воды. Пепельно-черный внутренний слой отложений состоит из оксидов и гидроксидов двухвалентного (до 15%) и трехвалентного железа (40-60%), а также кристаллизационной воды и небольшого количества металлического железа и примесей.

Авторы работы [6], используя метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что слой продуктов коррозии непосредственно двухвалентного железа. Тогда как наружный слой содержит большее количество соединений трехвалентного железа и легче удаляется потоком воды.

Нишимура с коллегами [45] методами кулонометрии, эллипсометрии и химического анализа показали, что в нейтральных водных средах пленка, сформированная на стали, состоит из внутреннего, практически безводного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и наружного – сильно гидратированного $\gamma\text{-FeOOH}$. Зачастую рост внешнего слоя контролируется следующей анодной реакцией[5]:



что также подтверждается исследованиями, проведенными в работах[46]. Следует отметить, что железоксидные продукты коррозии образуются в основном в случае коррозии металла при температурах, не превышающих 40°C. С повышением температуры состав коррозионных отложений изменяется, поскольку к процессу коррозии подключается и процесс солеобразования, в основе которого лежат различные физико-химические процессы. Поскольку практически все природные воды содержат карбонатные соли, то при нагревании происходит следующая реакция (в ионном виде):



Катионы кальция связывают карбонат-анионы с образованием плохо растворимого карбоната кальция, тогда как катионы магния, вследствие гидролиза растворимого карбоната магния выпадают в осадок в виде гидроксида:



Карбонат кальция и гидроксид магния, наряду с продуктами коррозии железа образуют так называемую накипь, наличие которой на внутренней

поверхности трубопроводов и теплообменной аппаратуры значительно снижает пропускную способность труб, увеличивает расход энергии и ухудшает процессы теплообмена.

Коррозию стали в горячей воде обуславливают те же факторы, что и в холодной, и в первую очередь – содержание растворенного кислорода. Однако в открытых системах оборотного водоснабжения при температуре воды 70-80°C происходит снижение скорости коррозии вследствие сильного уменьшения растворимости кислорода с повышением температуры. Для одного и того же парциального давления при 0°C концентрация растворенного кислорода в воде составляет 20 см³/л, при 20°C – около 6 см³/л, при 40°C – 4.2 см³/л, при 80°C – около 2 см³/л [10]. В закрытых же системах оборотного водоснабжения коррозия с увеличением температуры увеличивается вследствие торможения свободного выделения кислорода из воды.

Помимо кислорода важным фактором, влияющим на скорость коррозионного процесса, является и pH коррозионной среды. Считается, что при прочих равных условиях, с увеличением pH скорость коррозии уменьшается, а с понижением – увеличивается. В холодной воде в диапазоне pH = 5-9, скорость коррозии металла практически не зависит от величины pH. В горячей же воде этот диапазон резко уменьшается. При температуре 60°C и выше наблюдается прямая зависимость между скоростью коррозии и pH, причем даже его небольшие изменения влияют на скорость коррозии [11].

В целом, следует отметить, что, несмотря на большое количество исследований, посвященных проблеме коррозии металлов в водных средах, как при обычных, так и при повышенных температурах, точная и полная научно-обоснованная оценка процессов, протекающих на внутренней поверхности трубопроводов и теплообменной аппаратуры пока невозможна, вследствие многофакторности процесса коррозии – теоретически предполагается, что для полного определения скорости коррозии стали в нейтральных водных средах необходимо знать её зависимость от 34 параметров.

На сегодняшний день практически во всех промышленно-развитых странах успешно разработаны различные способы защиты металлов от внутренней коррозии, одним из наиболее распространенных методов является ингибирование коррозии. История появления и разработки ингибиторов связана с необходимостью защиты металлических поверхностей и быстрому приведению деталей механизмов в функциональную форму. Использование стандартных методов защиты (нанесение лакокрасочных покрытий или введение в состав сплава антикоррозийных добавок) показали себя неэффективно в промышленности и оборонной сфере, что привело к поиску новых способов борьбы с разрушением металла. Первые химические ингибиторы были разработаны в начале двадцатого века, получив широкое распространение в 60-х годах прошлого века.

[47, 81].

Добавки, введение которых в небольшом количестве в агрессивную среду тормозит процесс коррозионного разрушения и изменения

механических свойств металлов и сплавов называются ингибиторами коррозии. Отличительной особенностью способа защиты с помощью ингибиторов является способность замедлять коррозионное разрушение конструкций при низких капитальных затратах, даже если эти конструкции или оборудование эксплуатируются в течение длительного времени. Кроме того, введение ингибиторов в любой точке технологической цепи может оказать дополнительное эффективное защитное действие на оборудование последующих технологических стадий [12].

При выборе ингибитора необходимо рассматривать определенные случаи их использования на практике, так как некоторые соединения могут оказывать защитное действие на одну группу металлов, но вызывать разрушение металла у другой группы. К нынешнему времени установлено наиболее 3-х тысяч элементов, имеющие ингибирующие свойства для металлов и сплавов в различных климатических и искусственных условиях. Фактическое использование с данного количества обнаружили лишь несколько десятков, потому что к ингибиторам предъявляется набор высоких требований [47].

Отсюда следует, технологичность ингибитора определяется рядом свойств и факторов:

1. Вязкость ингибитора должна быть приблизительно:
 - 30 сантипуаз при $+20^{\circ}\text{C}$,
 - 50 сантипуаз при 0°C ,
 - 700 сантипуаз при -30°C ,
 - а температура застывания не выше -45°C .
2. интервале Ингибиторы не должны содержать тяжелых металлов, хлорированных углеводородов, смол, зольного остатка, способного давать отложения; а также не должен взаимодействовать с компонентами среды, с образованием отложений.
3. Ингибиторы не должны повреждать физико-механические свойства конструкционных материалов.
4. Ингибиторы обязаны обладать определенным и неизменным химический состав, окраску и запах, никак не должны быть ядовитыми, а согласно пожаро- и взрывоопасности они никак не должны превышать вещества, применяемые в процессах добычи и подготовки газа в промыслах.
5. Ингибиторы никак не должны негативно воздействовать на природоохранную ситуацию и находящуюся вокруг среду [48].

Как правило ингибиторы функционируют согласно одному из механизмов, показанных далее:

- ингибитор химически адсорбируется (хемосорбируется) в поверхности сплава и сформирует защищающий тонкий слой с эффектом ингибитора либо связь ионов-ингибиторов с металлической поверхностью;
- ингибитор приводит к формированию пленки в результате оксидной защиты основного металла;

- ингибитор реагирует с вероятным коррозионным компонентом, находящимся там в водной среде, и формирует комплекс [49].

Под влиянием ингибиторов происходит изменение строения двойного электрического слоя, повышение перенапряжения электродных реакций, образование на металле тонких защитных пленок. Использование эффективных ингибиторов для защиты оборудования позволяет увеличить срок службы оборудования без больших капитальных затрат. Защищая металл от коррозии, ингибиторы подавляют коррозионное растрескивание и сохраняют механические характеристики металлов. Эффективность защиты возрастает при выборе оптимального ингибитора для конкретных условий и хорошей организации технологии ингибирования. Многие промышленные ингибиторы представляют собой органические гетероциклические соединения [49, 82].

В зависимости от химического состава ингибиторы бывают неорганические и органические. В зависимости от pH среды, в которой применяются ингибиторы, они бывают кислотные, щелочные и нейтральные. В зависимости от условий, в которых они используются, различают летучие ингибиторы и ингибиторы для растворов. По механизму действия среди ингибиторов выделяют анодные, катодные и ингибиторы смешанного действия. При применении анодного ингибитора, в случае когда он тормозит только анодный процесс, скорость коррозии может уменьшаться как из-за торможения скорости перехода ионов металла в раствор, так и из-за уменьшения активной части электрода из-за пассивации. В том случае, если протекание коррозии определяется скоростью катодной реакции, а ингибитор подавляет анодную реакцию, сокращая активную часть электрода, интенсивность коррозионного разрушения способен увеличиться, поэтому анодный ингибитор может оказаться небезопасным, если содержание его в растворе мала или доступ его к отдельным частям оборудования затруднен. Катодные ингибиторы не опасны в абсолютно всех случаях, так как в любых концентрациях они тормозят скорость и интенсивность протекания коррозии во всех случаях катодной деполяризации [12, 13].

Способностью тормозить коррозию металлов в агрессивных средах обладают многочисленные неорганические вещества. Противокоррозионное действие этих соединений объясняется присутствием в них катионов (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) или анионов (CrO_2^{-4} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO^{-2} , SiO_2^{-3} , PO_4^{3-}).

Неорганические ингибиторы коррозии оказывают защитное действие поверхности металла путем катодной пассивации и удаления ионов. Некоторые неорганические ингибиторы коррозии, например, соединение фосфата кальция, обеспечивает барьерный пигмент в дополнение к поглощению ионов и катодной пассивации. Ингибиторы, содержащие в своем составе цинк, обеспечивают блокирование танина и останавливают коррозию путем анодной пассивации и осаждения. Соединение цинкового хромата используется для защиты алюминиевых сплавов. Ингибиторы коррозии, не содержащие цинка, являются более безвредными и нетоксичными для окружающей среды, они применяются, в частности, в

моющих грунтовках, водоустойчивых эпоксидных эфиреах и смолах. Кроме того, используются неорганические ингибиторы, такие как молибдаты, фононаты, силикаты и триазолы [83].

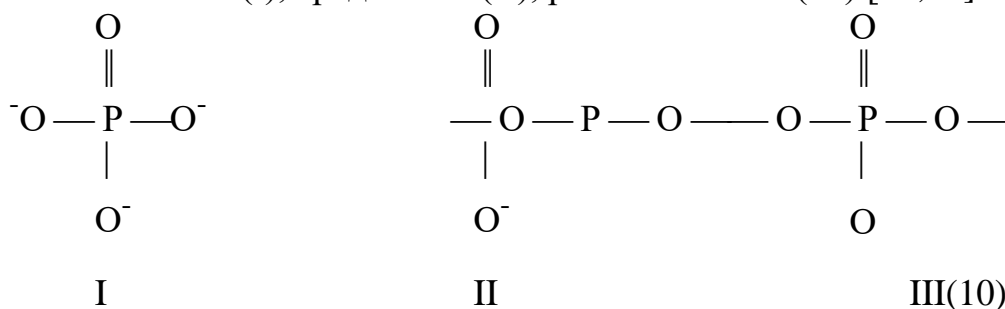
Все вышеизложенное обуславливает огромное количество веществ, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии металлов. Однако по экономическим, технологическим, экологическим причинам и требованиям практическое применение находят лишь несколько классов соединений, из которых в системах коммунально-бытового тепловодоснабжения разрешены к применению лишь неорганические фосфаты, в том числе и полимерные, и водорастворимые силикаты.

1.2. Состав, структура, важнейшие свойства и получение полимерных фосфатов

Одной из отличительных особенностей фосфатов является способность к образованию полисоединений различного типа. Фосфаты, содержащие в молекуле более одного атома фосфора и имеющие Р-О-Р-связи, называются полимерными или конденсированными.

Конденсированные фосфаты являются уникальным классом неорганических соединений, которые, подобно органическим веществам, образуют гомологические ряды олигомерных и полимерных производных, устойчивых не только в твердом состоянии, но и в водных растворах, что определяет разнообразные сферы их применения: с одной стороны в качестве водно-растворимых ионообменников и комплексообразующих веществ, детергентов, ингибиторов роста кристаллов CaSO₄, флотационных агентов, а с другой - в качестве термостойких связующих и клеев, материалов для квантовой электроники, волоконной оптики, катализаторов, удобрений пролонгированного действия и др.

Согласно современным представлениям, конденсированные фосфаты построены из отдельных структурных единиц — фосфоркислородных тетраэдров PO₄: конечных (I), срединных (II), разветвленных (III) [50,51]:



Тетраэдры PO₄ в конденсированных фосфатах никогда не соединяются через общее ребро или грань, но каждый тетраэдр может иметь максимально три общие вершины с соседними тетраэдрами. В зависимости от способа содинения этих единиц различают следующие группы: кольцевые, цепные и разветвленные полимерные фосфаты. Общей характеристикой полифосфатов, позволяющей формально относить фосфат к той или иной группе, являются

молярное отношение оксидов металлов и фосфора MeO_2/P_2O_5 (Me – один эквивалент), которое принято обозначать символом R . Так, у монофосфата R имеет значение, равное трем; при $R=1$ имеем циклофосфаты; область фосфатов со значением $R < 1$ относится к ультрафосфатной; а в области $1 < R < 3$ существуют полифосфаты. В зависимости от длины цепи различают две группы соединений внутри гомологического ряда линейных полифосфатов: олигофосфаты (n до 10-12) и высокомолекулярные фосфаты (n от 10 до ∞). Высокомолекулярные фосфаты отличаются от низкомолекулярных тем, что две OH -группы у концевых тетраэдров PO_4 не замещаются на ионы металла.

Кроме деления фосфатов по структурному признаку ряд авторов [52, 14] считает рациональным деление полимерных фосфатов на кристаллические и стеклообразные. Стеклообразные полимерные фосфаты щелочных металлов характеризуются высокой скоростью растворения в воде, при этом в водную фазу переходят как моно-, так и полифосфаты с различной длиной цепи. Стеклообразные полифосфаты щелочноземельных металлов, а также d -элементов обладают низкой водной растворимостью, повысить которую можно путем введения в состав фосфата оксида щелочного металла [15].

Комплексообразование является одним из свойств, с которыми связано начало исследования этого класса соединений в качестве реагентов, предотвращающих образование солей жесткости; снижающих коррозионную агрессивность воды; удерживающих в растворах катионы железа и марганца и тем самым препятствующих образованию «красной» или «бурой» воды. Таким образом, помимо состава, на свойства полимерных фосфатов огромное влияние оказывает структура их аниона. В этой связи, при получении материалов с заданными свойствами необходимо знать особенности и закономерности изменения строения полифосфатных анионов в зависимости от условий их синтеза, количества и природы модифицирующих добавок, а также других факторов, оказывающих непосредственное влияние на формирование структуры конечных продуктов [16].

Полимерные фосфаты марганца могут быть получены при термической дегидратации дигидратов однозамещенных фосфатов марганца (II). Авторами [53, 54] установлено, что при нагревании $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ теряет две молекулы воды в интервале $90-185^\circ C$, одну молекулу — при $185-250^\circ C$ и последнюю — в более широком интервале температур от 250 до $450^\circ C$. При этом, удаление первой молекулы конституционной воды сопровождается образованием конденсированных фосфатов и свободной фосфорной кислоты, количество которой в пересчете на P_2O_5 достигает 20-23 мас.%. Конечным продуктом термообработки $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ является циклотетрафосфат марганца с незначительной примесью линейных конденсированных фосфатов.

В работе [17] показано, что циклотетрафосфаты марганца при плавлении ($1002^\circ C$) и последующем резким охлаждением переходят в полифосфаты.

Другим направлением традиционной полимеризации фосфатов является синтез через расплавы путем термообработки смесей пентаоксида фосфора или фосфорной кислоты с оксидами или солями летучих кислот. В конечном

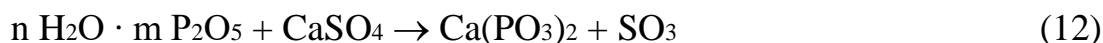
счете, взаимодействие компонентов здесь протекает между пентаоксидом фосфора и оксидом какого-либо металла по схеме:



Этот способ синтеза является основным при получении ультрафосфатов различных металлов.

Авторами работы [18] исследован процесс получения фосфатов кальция с $R < 1$ взаимодействием фосфорного ангидрида с сульфатом кальция при температуре 1100°C . Проведенные исследования показали, что независимо от исходного соотношения Ca:P, взаимодействие начинается с образования неравновесных систем, включающих высокомолекулярный ультрафосфат, более богатый на P_2O_5 , чем обуславливалось исходным отношением Ca:P. Оно протекает с участием третичных PO_4 -групп с присоединением катиона по местам разрывов поперечных связей.

Недостаток метода синтеза на основе P_2O_5 , заключается в трудности получения фосфатов определенного состава вследствие возгонки части фосфорного ангидрида. При этом, степень связывания P_2O_5 определяется природой катиона, уменьшаясь в соответствии с уменьшением активности металла. В результате в зоне реакции возникает избыток катиона против исходного молярного отношения $MeO:P_2O_5$, и процесс может идти с разрывом всех точек разветвления до образования соединений с соотношением $MeO:P_2O_5$ равным 1:



Эти данные находятся в соответствии с результатами термодинамической оценки реакции фосфорного ангидрида. В частности, было показано [18], что в системе $CaSO_4-P_2O_5$ первоначально образующиеся менее энергетически устойчивые соединения ультрафосфатного состава при наличии не прореагировавшего сульфата кальция превращаются в более устойчивые фосфаты с $R \geq 1$. Однако не все металлы в процессе синтеза дают фосфаты с $R < 1$. Способность их к образованию сетчатых структур определяется природой катиона, в основном, его радиусом. Так, в ряду двухвалентных катионов тенденция к образованию ультрафосфатов проявляется у катионов со средним (Ca, Mg, Zn, Mn, Cd) и относительно большим (Ba, Pb, Sr, Hg) ионными радиусами. Эта зависимость от радиуса более резко выражается для катионов трехвалентных металлов. Катионы большого радиуса, в том числе и редкоземельные элементы, образуют ультрафосфаты. Катионы, имеющие меньший радиус (Ga, Fe, Al, In, Cr) дают только тетраметафосфаты, поскольку координация вокруг них тетраэдров PO_4 ,

необходимая для организации трехмерной сетчатой структуры, вследствие большого заряда и малого радиуса, крайне затруднительна. Авторы [55] предложили способ получения ультрафосфатов двухвалентных металлов из смеси оксида металла с 6-8 кратным избытком H_3PO_3 , или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при нагревании в стеклоуглеродных тиглях при 500°C в течении 7-8 суток при перемешивании расплава. В зависимости от природы катиона можно получить полифосфат $\text{Me}(\text{PO}_3)$, ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), не кристаллизующиеся вязкие жидкости (стекла) ультрафосфатного состава ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$) или кристаллические ультрафосфаты состава $\text{MeP}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}$). Таким образом, в зависимости от катиона можно синтезировать фосфатные соединения различного состава.

С технологической точки зрения процесс получения полимерных фосфатов различных металлов является однотипным и включает следующие основные стадии: нейтрализацию раствора термической фосфорной кислоты основным реагентом (для полифосфата натрия - кальцинированной содой) и термическую поликонденсацию полученного раствора в полимеризационной печи при температурах $750\text{-}1000^\circ\text{C}$ с получением плава, подвергающегося дальнейшей закалке. Технологическими параметрами процесса, позволяющими регулировать величину средней степени полимеризации, являются мольное отношение $R = \text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, температура и время выдержки плава, а также режим его закалки (скорость охлаждения) [14].

Получение расплава полифосфата может быть проведено в различных полимеризационных печах. Однако, в связи с высокой химической активностью полифосфатного расплава по отношению к силикатным футеровочным материалам, продолжительность кампании печи с использованием огнеупорного бетона, состоящего из циркониевого концентрата и жидкого стекла, составляет примерно 3 месяца. Поэтому наиболее перспективным для получения полифосфатного расплава является гарнисажная печь прямого нагрева, в которой гарнисажный слой создается устройством в кладке печи системы охлаждения из водоохлаждаемых труб. При этом расплав полифосфата у стенок кладки образует замороженный слой продукта толщиной 10-30 мм[56].

1.3. Технологические аспекты применения полимерных фосфатов как ингибиторов коррозии металлов в водных средах

Опыт применения фосфатов в практике защиты металлов и металлоконструкций от коррозии насчитывает не одно десятилетие. За это время накоплен достаточно большой материал по составам фосфатных растворов и их композиций, а также по технологии их применения. Защитное действие фосфатов обусловлено образованием на поверхности металла защитных пленок путем его обработки фосфатсодержащими средами. Как правило, такие пленки состоят либо только из фосфатов металла, либо содержат еще оксиды и гидроксиды железа. Состав, структура и

противокоррозионные свойства пленок зависят от многих факторов, и в первую очередь, от концентрации используемых фосфатов и технологии их применения. Так, концентрированные растворы ортофосфорной кислоты, растворы содержащие фосфат цинка, фосфат марганца, растворы полифосфатов и полифосфорных кислот используют для получения на поверхности металла кристаллических фосфатных защитных пленок — так называемое, фосфатирование металлов. Следует отметить, что, несмотря на большое количество рецептов растворов фосфатирования, на практике, в силу ряда причин, используют лишь их небольшую часть. К ним относятся растворы ортофосфорной кислоты и дигидромонофосфатов цинка [19,20,21], марганца, железа, кальция — для получения кристаллических фосфатных пленок и растворы дигидромонофосфатов натрия, кальция, аммония — для получения аморфных пленок. Наиболее высокими противокоррозионными свойствами обладают пленки, полученные из растворов — композиций нескольких металлов. Кроме состава фосфатных растворов, на защитные свойства фосфатных пленок сильно влияет кислотность раствора фосфатирования, так как в формировании защитных пленок или покрытий принимают участие лишь H_3PO_4 H_2PO_4^- - ионы.

Было установлено [22], что оптимальное соотношение суммарного содержания H_3PO_4 и H_2PO_4^- -ионов к содержанию свободной фосфорной кислоты должно составлять 7:1 — 8:1, так как содержание H_3PO_4 выше оптимального ухудшает защитные свойства пленки и увеличивает время ее образования, а меньшая концентрация H_3PO_4 , наряду с потерей защитных свойств, приводит к шламообразованию и загрязнению растворов плохо растворимыми гидромонофосфатами, образующимися вследствие гидролиза дигидромонофосфатов.

Фосфатировать можно практически все металлы, образующие нерастворимые фосфаты при взаимодействии с фосфорной кислотой или дигидромонофосфатами, однако, существенную роль в деле создания защитных пленок при этом играет подготовка поверхности металлов. Наилучшие результаты достигаются при механической предварительной подготовке поверхности — пескоструйной, абразивной и др. [23].

Наряду с составом и концентрацией растворов фосфатирования, а также видом подготовки поверхности металла, структуру и защитные свойства фосфатных пленок определяет температура растворов фосфатирования. Повышение температуры активизирует процесс образования фосфатных пленок, вместе с тем увеличивается скорость роста кристаллов фосфатов, поверхность становится неоднородной, что ведет к снижению защитных свойств. Фосфатирование при температурах, близких к температурам кипения фосфатирующих растворов, сопровождается также взмучиванием образующегося осадка, адсорбируемого фосфатной пленкой, что также ведет к потере однородности, а следовательно, и защитных свойств пленки. В связи с вышеизложенным, в последнее время уделяется большое внимание разработке технологий и составов для низкотемпературного фосфатирования,

однако высокая длительность процесса в данном случае тормозит практическое применение таких технологий.

Технологии нанесения фосфатных покрытий на металл можно подразделить на две группы — погружное фосфатирование и аэрозольное. Несмотря на довольно высокие антикоррозионные свойства фосфатных пленок, сложности, возникающие на стадии подготовки поверхности металла, ограничивают использование данного метода противокоррозионной защиты. Более перспективным в плане практического применения является разработка модификаторов или преобразователей ржавчины на основе фосфатных композиций. Отличительной особенностью преобразователей ржавчины является покрытие металлической поверхности без предварительной очистки ее от продуктов коррозии, что снижает стоимость композиций, способствует улучшению экологической обстановки и позволяет улучшить физико-механические показатели лакокрасочных покрытий, формируемых на поверхности металла после обработки композицией.

Большинство запатентованных композиций содержат в своем составе ортофосфорную кислоту и цинксодержащее соединение [24,25,26,27,28]. Другие [29,57] наряду с термической ортофосфорной кислотой содержат гидролизный лигнин или кубовый остаток производства диметилфосфита и калий железосинеродистый.

Основным продуктом фосфатирования при применении модификаторов ржавчины, по данным [57], является вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Образование фосфатных пленок на поверхности металла возможно не только в концентрированных фосфатных растворах, но и путем постоянного дозирования малых количеств фосфатов в растворы (в случае контакта металла с водными средами) — ингибирование коррозии металла.

Фирмы, являющиеся разработчиками и поставщиками ингибиторов коррозии и накипеобразования действуют во многих странах мира, в том числе в США (Nalco, Calgon, Texaco Inc., Petrolite Corporation, Mobil и т.д.), Великобритании (Hauseman Ltd., Wright Chemical, Dearborn Chemicals и т.д.), Германии (BASF, Bayer), Японии, Голландии и др. Ориентировочные сопоставительные данные по производству и потреблению ингибиторов коррозии в промышленно-развитых странах, а также в России и странах СНГ представлены в таблице 1.

Из анализа представленных данных следует, что по производству и потреблению ингибиторов страны СНГ примерно в 7-8 раз уступают промышленно-развитым странам. В Казахстане собственное производство Ингибиторов коррозии отсутствует за исключением конъюнктурно заявленных марок, обеспеченных лишь лабораторным или опытным производством. Тем не менее, организация промышленного многотоннажного производства высокоэффективных полифосфатных ингибиторов вполне реальна в нашей республике на базе местного сырья (фосфориты Каратау) и существующих мощностях фосфорных и фосфатных заводов Южного Казахстана.

Таблица 1 – Ориентировочные данные по производству, потреблению и разработке ингибиторов коррозии и противокоррозионных присадок

Тип данных	США- Канада- Япония	Страны ЕЭС	Страны СНГ (включая Украину)
Общепроизводство и потребление, тыс.т/год	1400	600	200
Процент от общего количества:			
– нефтяных и синтетических сульфонатов	70	60	50
– кислородосодержащих (бензоаты, гликоли и пр.)	10	15	10
– азотсодержащие соединения	15	20	30
– фосфор- и серофосфорсодержащие ПАВ	5	5	10
Крупнейшие фирмы, занимающиеся разработкой ингибиторов коррозии	Esso, КАО, Амоко витко, Стандарт Ойл, Дауберт, Навин и др.	BASF, Кастрол, Калюбройл, Петролайт, Лоба-Хеми и т.д.	ВНИИНП, ИФХАН, Ассокор, НПО- НИИ «Нефтепромхим», Леннефтехим, АО НИИ «Синтез» и др.
Ориентировочное число марок ингибиторов коррозии:			
– реально производящихся в промышленных количествах	<100	<80	<30
– лабораторных образцов	80	60	<250
Производство ингибирующих композиций, тыс.т/год	800	40	40

Зарубежные данные свидетельствуют о многолетнем успешном применении неорганических фосфатов, являющихся традиционными

ингибиторами для защиты оборудования и систем тепловодоснабжения от внутренней коррозии. Их широкое применение обусловлено с одной стороны их экономической и технологической доступностью, с другой – санитарно гигиеническими требованиями: они не токсичны, не кумулятивны и не мутагенны. Единственным показателем, ограничивающим их применение в питьевом водоснабжении в Казахстане, как и в странах СНГ, является органолептический: появление мути при кипячении воды, содержащей более 5 мг P_2O_5 /л. Это объясняется гидролизом полимерных фосфатов до монофосфатных анионов и связыванием последних катионами кальция с образованием гидромонофосфата кальция.

Одним из эффективных зарубежных фосфатных ингибиторов коррозии исследованных в нашей стране оказался ингибитор Д-45-12 компании Nalco (США), представляющий собой цинк-фосфатную композицию [58].

В Германии для предотвращения коррозии трубопроводов в систему питьевого водоснабжения с помощью специальных дозаторов вводится смесь фосфатов и силикатов [59].

В работе [30] рассмотрены свойства и технология применения фосфорсодержащих ингибиторов коррозии и накипеобразования Силифос и Гилуфер (фирма-разработчик ВК Giulini Chemie, Германия) для защиты систем холодного и горячего водоснабжения и теплосетей.

Для защиты от коррозии водопроводных труб запатентована ингибиторная смесь из $ZnSO_4 \cdot H_2O$ (56%), $NaHPO_4$ (24%) и сульфаминовой кислоты (20%). Для эффективной защиты удаленных от места обработки участков требуется не более 3 мг/л этой смеси в пересчете на цинк. После образования пленки концентрация смеси может быть уменьшена в 2-3 раза. В результате обработки воды р.Колорадо (общее солесодержание 750 мг/л, рН = 8,4; хлориды - 125 мг/л; сульфаты - 350 мг/л) указанной трехкомпонентной смесью скорость коррозии водопроводных труб удалось снизить на 94,8%. Язвенная коррозия была устранена полностью, а содержание железа в воде уменьшилось до 0,04 мг/л, тогда как стабилизационной обработкой воды, а также обработкой ее полифосфатами добиться заметного снижения коррозии не удалось [60].

В работе [61] изучено защитное действие ингибирующей композиции, включающей полифосфат натрия, сульфат цинка и бихромат калия. Установлено, что защитный эффект при использовании композиции в водах с низким солесодержанием (<300 мг/л) составляет 96%, а с увеличением солесодержания эффективность защиты снижается до 85%.

Коррозионные испытания цинк-фосфатных ингибирующих композиций показали их высокую эффективность при использовании в оборотных системах охлаждения нефтехимических заводов Великобритании, Франции, Германии, Бельгии, Греции [58] и на водоочистных станциях для противокоррозионной обработки воды [62]. Преимущество таких композиций заключается в том, что их эффективность мало зависит от состава воды. Цинк повышает скорость образования защитной пленки и тормозит коррозию стали в период ее формирования. Кроме того, цинк, при относительном содержании

выше 10 %, проявляет синергетическое действие, что позволяет снизить концентрацию ингибитора [63]. Поскольку ингибирующие свойства цинк-фосфатных композиций обеспечиваются двумя составляющими — ионами фосфата и цинка, а другие ионы являются балластными, и даже активизирующими коррозионные процессы (например, ионы SO_4^{-2} , присутствующие в композиции в составе сульфата цинка), то более целесообразным является использование в качестве ингибиторов фосфатов цинка.

Серьезным недостатком полифосфатов цинка, сдерживающих их широкое применение в качестве ингибиторов коррозии, является низкая скорость растворения в воде.

В качестве перспективной технологии по защите внутренней поверхности оборотных систем охлаждения от коррозии авторы предлагают обработку воды фосфорсодержащими комплексонами.

Авторами синтезированы полифосфаты натрия, модифицированные оксидом цинка в диапазоне составов $R=1,0:1,3$ и в лабораторных условиях показано, что в водах с повышенным содержанием сульфат-ионов (1000 мг/л) полифосфаты натрия-цинка ингибируют скорость коррозии латуни в диапазоне концентраций 5-40 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$, причем для одной и той же концентрации увеличение отношения оксида металла к пентаоксиду фосфора в фосфате повышает степень его защитного действия. По отношению к нелегированной стали (Ст3) эти же соединения в сульфатсодержащих растворах промотируют скорость коррозии в диапазоне концентраций от 10,0 до 100,0 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$.

В работе [64] исследовался ингибитор ФКБ в оборотной воде теплообменного оборудования производственного объединения "Азот" (г.Ровны), представляющий собой смесь гидрофосфатов, применение которого позволило снизить скорость коррозии стали в среднем в 10-20 раз. Авторы работы [65] полагают, что для реагентной обработки оборотной воды более эффективно использование триполифосфата натрия, чем дифосфата.

В работе [66] показано, что применение цинхромофосфатной композиции, при концентрациях компонентов равных 0,5-2,0 мг $\text{Zn}^{+2}/\text{л}$, 0,8-1,7 мг $\text{CrO}_4^{2-}/\text{л}$ и 1-4 мг $\text{PO}_4^{-3}/\text{л}$, обеспечивает ингибирование коррозии и солеотложения на 85-98% в оборотной воде газоперерабатывающих заводов с солесодержанием 0,7-55,0 г/л при температуре воды 70°C.

Польскими учеными [67] разработаны эффективные ингибиторы внутренней коррозии стальных трубопроводов системы Варшавского коммунального водопровода типа «Силеналь», представляющие собой механическую смесь растворов метасиликата и гексаметафосфата натрия, взятых в соотношении $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 10:1$. Разработанный ингибитор не токсичен, стабилизирует жесткость воды, однако требует строгого контроля за содержанием метасиликата натрия, поскольку превышение его концентрации может повысить pH обрабатываемой воды, что нежелательно, особенно в коммунальном водоснабжении.

А.Я.Найманов [68] для защиты от внутренней коррозии труб, транспортирующих донскую воду, применил ингибиторную смесь следующего состава (мг/л): тринатрийфосфат 1,2; гексаметафосфат натрия 0,5; силикат натрия 10,0. Исследование этой смеси в лабораторных и полупромышленных условиях дало положительные результаты.

Авторами [32] в качестве эффективного ингибитора коррозии внутренней поверхности стальных водопроводных труб предложена смесь дигидрофосфатов натрия или кальция с силикатом натрия. Как показали проведенные лабораторные исследования скорость коррозии нелегированной стали в случае применения комбинированного ингибитора в диапазоне концентрации фосфата 0,1-0,0005 моль/л с добавкой 0,001 моль/л метасиликата натрия в 2 раза ниже, чем в случае использования одного дигидрофосфата кальция, и на порядок – в случае дигидрофосфата натрия. Применение в качестве ингибитора силиката натрия в указанной концентрации снижает скорость коррозии стали в 1,5 раз.

В работе [69] показана зависимость ингибирующих свойств силикат-фосфатных композиций от природы, структуры и способа получения силикатной составляющей композиции. Установлено, что максимальное ингибирующее действие проявляется в случае присутствия в растворе метасиликат-ионов — SiO_3 , тогда как присутствие в растворе ди-, трисиликат-ионов, а также коллоидного кремнезема снижает степень ингибирующего действия с 93,8% до 20,0%. Авторами предложено использовать в качестве силикатной составляющей ингибирующих композиций раствор жидкого стекла, активированный сульфатом алюминия и показано, что обмен ионов двухвалентного железа (первичного продукта коррозии) на противоионы натрия диффузного слоя щелочного алюмосиликатного золя приводит к проникновению катиона железа в адсорбционный слой и потере седиментационной устойчивости частиц золя. В результате хемосорбционного взаимодействия катионов железа и потенциалоопределяющих силикат-ионов на поверхности металла образуется качественно новый защитный слой состава $\{m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{FeSiO}_2\}$, обеспечивающий высокую степень защитного действия. Лабораторными исследованиями, проведенными в работе [33], установлено, что степень защиты от коррозии малоуглеродистой стали 97-98% достигается при антикоррозионной обработке воды силикополифосфатами кальция, цинка или марганца. Использование предлагаемых ингибиторов позволяет также снизить обрастание стальной поверхности продуктами коррозионных отложений и солями жесткости. Показано также, что на поверхности металла формируется качественно новая защитная пленка, обладающая эффектом последействия, что позволяет проводить циклическую обработку воды разработанными ингибиторами.

Несмотря на огромное разнообразие составов фосфатных ингибиторов и композиций на их основе, общими для них является наличие зависимости степени или эффективности защитного действия от концентрации фосфат-ионов, имеющей, как правило, экстремальный характер. Также точно установлено, что полифосфаты наиболее эффективны в движущейся воде в

присутствии кислорода и двухвалентных катионов таких металлов как кальций, цинк и железо.

1.4. Необходимость применения силикофосфатных ингибиторов

Вследствие невысокой цены, нетоксичности и способности предохранять ранее подвергшиеся коррозии поверхности обширное использование обнаружили полифосфаты. Примесь полифосфатов задерживает ржавчину сталей, меди, цинка, свинца, латуней. Ортофосфат считается более действенным ингибитором коррозии применимому к обширному диапазону сантехнических материалов. Хотя обычно он не считается эффективным средством для предотвращения коррозии меди, имеются многочисленные сообщения о его способности снижать скорость коррозии цинка, железа, свинца и оцинкованных трубопроводов. Обычно его применяют либо отдельно, либо в сочетании с цинком, и, как сообщается, он наиболее эффективен для ингибирования коррозии железа в диапазоне рН от 6,0 до 7,5. При более высоких значениях рН имеются некоторые свидетельства того, что присутствие цинка особенно важно для эффективного предотвращения коррозии [84, 70, 34, 35].

Фосфаты натрия результативны только лишь в наличии растворенного кислорода. Интенсивность коррозии в данной ситуации обуславливается скоплением ионов Cl^- , а темп её залечивания — концентрациями фосфатов и кислорода. Минимальными защитными свойствами обладает Na_2HPO_4 , максимальными — Na_3PO_4 . Небольшие защитные свойства Na_2HPO_4 определены его гидролизом, приводящим к местному подкислению электролита на границе раздела фаз. Формирование защитных пленок на поверхности стали совершается как в растворах Na_2HPO_4 , так и Na_3PO_4 . Роль кислорода в механизме ингибирующего воздействия фосфатов состоит в предварительном окислении поверхности стали с образованием тонкого слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Использование фосфатов ограничено вероятностью осаждения CaCO_3 из воды со значительной жесткостью, по этой причине в этом случае в жесткую воду советуется вводить диспергирующие вещества. В качестве фосфата цинка, «стекловидным фосфатом цинка», «биметаллическим фосфатом цинка» он способен высвобождать или мономерные, или полимерные виды фосфатов при растворении [84].

Поскольку склонность к образованию фосфатного осадка зависит от рН, неудивительно, что рН оказывает существенное влияние на эффективность ингибиторов фосфата. Качественно это наблюдалось в ряде исследований, а исследования автора [36] показали, что когда железные трубы подвергались воздействию одинаковой концентрации биметаллического фосфата цинка при рН 7,2 и 8,2, потеря напора через трубу, связанная с образованием накипи, была выше при более высоком рН (осадки преобладают), тогда как количество содержания железа в растворе было выше при более низком рН (доминирует комплексообразование). Несмотря на довольно широкое использование

полифосфатов в Соединенных Штатах, в литературе, по-видимому, нет доказательств того, что полифосфаты сами по себе препятствуют коррозии любого распространенного типа сантехнического материала [70].

Полифосфаты считаются наиболее распространенными катодными ингибиторами, их разумно применять совместно с ионами металлов второй валентности, особенно Ca^{2+} (пропорция Ca^{2+} /полифосфат 0,2—0,5). Образование катионных комплексов определено введением ионов Ca^{2+} в цепи полифосфатов и дальнейшим формированием коллоидных частиц путем «сшивания» комплексов посредством Ca^{2+} . Полифосфаты предотвращают осаждение труднорастворимых солей CaCO_3 и CaSO_4 , а также делают устойчивыми содержание железа и марганца в воде. Концентрации полифосфатов, которые обеспечивают защиту от коррозии, зависят от факторов как скорость потока, состав воды и температуры. Важнейшим фактором, влияющим на эффективность применения фосфатных ингибиторов, является pH раствора или среды. При pH больше 7,0—7,5 степень защиты уменьшается. При дальнейшем увеличении pH все более значимой проблемой становится выпадение ортофосфата кальция; наиболее оптимальным считается интервал pH 6,5—7. Таким образом, полифосфаты могут уменьшить сужения труб, связанные с чрезмерным образованием накипи, и уменьшить или устранить проблемы с красной водой, растворяя частицы оксида железа. Кроме того, при некоторых обстоятельствах и особенно при температурах, превышающих примерно 50°C полифосфаты могут разлагаться до ортофосфата, который может быть активным ингибитором в этих системах. Например, автор [35] сообщил, что эффективность полифосфатов значительно снижается при pH выше примерно 7,0 из-за перехода от «толстой электроосажденной защитной шкалы» к «гораздо более легкой адсорбированной шкале». Последняя шкала была не только сама по себе защитной, но и препятствовала отложению защитных чешуек карбоната кальция. Поскольку железо образует растворимые комплексы с полифосфатом, защитная чешуя, которую автор наблюдал при pH менее 7,0, была, скорее всего, оксидом или фосфатом, а не полифосфатом [84, 70, 34].

Доказательства эффективности силикатов в качестве ингибиторов коррозии неоднозначны, но последние исследования показывают, что их полезность ограничена относительно небольшим количеством материалов и условиями качества воды. Единственный случай, когда силикатное ингибирование коррозии, по-видимому, хорошо документировано, это в асбестоцементных трубах, где его эффективность может быть связана с поверхностно-катализируемым превращением в кварц [37]. В некоторых более ранних работах по ингибированию силикатов предполагалось, что они могут защищать трубы из мягкой стали путем образования непрерывной защитной шкалы из аморфного кремнезема, и что эта шкала может образоваться только после того, как другие продукты коррозии образовали «якорную» шкалу. Однако другой автор [34] утверждает, что полезные эффекты, часто приписываемые силикатам, могут быть объяснены исключительно тем фактом, что силикаты повышают pH исследуемой воды.

Он и его коллеги находят, что такое же снижение коррозии может быть достигнуто путем повышения рН воды с помощью других оснований, и что сам силикат не дает особых преимуществ. Хотя это может иметь место при значениях рН, превышающих 8,0, которые обычно используются в сочетании с обработкой силикатами, автор [35] утверждает, что существует небольшая поддержка для использования таких высоких значений рН, и другие авторы [34, 38] указывают, что силикаты могут на самом деле обеспечить большую защиту при рН 7,0, чем при более высоких значениях. В любом случае, исследования показали, что силикаты мало или вообще не имеют преимуществ в снижении коррозии меди, цинка, железа или свинца в условиях, в которых они обычно применяются [70].

1.5. Механизм ингибирующего действия полимерных фосфатов

Единая точка зрения на механизм защитного действия неорганических полимерных фосфатов до настоящего времени отсутствует, несмотря на большое количество работ посвященных этому вопросу.

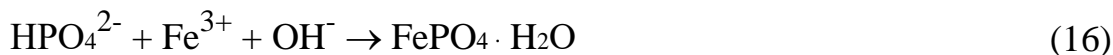
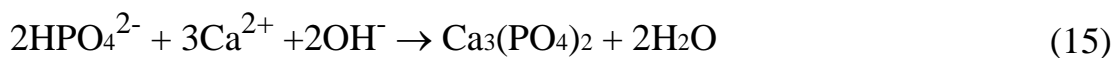
Розенфельд [71] объяснял механизм защитного действия неорганических мономерных фосфатов образованием защитных слоев, которые в зависимости от концентрации ингибитора, могут частично или полностью покрывать поверхность металла, создавая, таким образом, барьер для доступа кислорода и тормозя процесс коррозии. Эта гипотеза подтверждается исследованием пленок, сформировавшихся при анодном окислении железа в 0,1 М растворе монофосфата, проведенном с помощью лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния в сочетании с методом дифракции рентгеновских лучей [72].

Прайер и Коэн предполагают [73], что в присутствии кислорода механизм защитного действия ортофосфата натрия сводится к пассивации поверхности металла кислородом. Гетерогенное взаимодействие кислорода с поверхностными атомами железа приводит к образованию тонкой "самозалечивающейся" пленки гематита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Роль фосфата сводится к "залечиванию" всяких дефектов, имеющихся в пленке на ранней стадии ее формирования при помощи плохорастворимого фосфата железа.

Авторы [63] изучали гетерогенную реакцию между сталью и раствором фосфата цинка. Электрохимическими исследованиями, а также электронным сканированием стальной поверхности установлено, что присутствие фосфатного аниона стимулирует формирование компактного оксидного слоя, толщина которого зависит от растворимости фосфата цинка. При этом на катодных участках металлической поверхности образуется оксид цинка, уменьшая тем самым ток восстановления кислорода.

Ряд исследователей [74] полагают, что полифосфаты в отличие от монофосфатов являются катодными ингибиторами и их защитное действие сводится к осаждению стеклообразной пленки на локальных катодных участках поверхности металла, однако состав пленок не приводится. По

мнению авторов [67] сами полифосфаты лишь стимулируют коррозию стали, а ингибирование вызывается продуктом их гидролиза - гидромонафосфатанионом, который, вступая во взаимодействие с солями кальция или железа, приводит к образованию защитного слоя:



Однако, эти данные находятся в противоречии с целым рядом исследований. В работе [74] показано, что в растворах, содержащих 2500 мг/л хлорида натрия, 100 мг/л гексаметафосфата и 60 мг/л хлорида кальция на поверхности металла обнаруживается тонкая вязкая пленка белого или серого цвета, состав которой соответствует комплексному соединению $(\text{NaH})\text{FeCa}(\text{PO}_3)_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Рентгеноструктурный анализ определил аморфный характер пленки. Но на электронно-микроскопических снимках, наряду с составляющей аморфного характера обнаружен кристаллический компонент, соответствующий дифосфату железа.

В работе [75] показано, что снижение концентрации полифосфата в силикат-фосфатных ингибирующих композициях до значений менее 1,0 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$ приводит к образованию на поверхности металла микрогальванических элементов, в которых роль катода играет участок поверхности, с сформированным плохо растворимым гидрофосфатом железа, что в конечном счете вызывает развитие локальной коррозии и ускорение коррозионных процессов в целом.

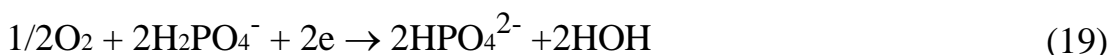
Исследованиями авторов [76] установлено, что механизм защитного действия определяется составом полимерного фосфата. Показано, что трифосфат натрия является анодным ингибитором и торможение коррозии обусловлено в основном торможением анодной реакции окисления металла за счет образования защитной железоксидной пленки, содержащей к тому же плохо растворимый гидромонафосфат железа - FeHPO_4 . Присутствие Гидромонафосфатного аниона в растворе трифосфата объясняется его гидролизом, протекающим по реакции:



При гидролизе же полифосфатов с конца полифосфатной цепи отщепляется дигидромонафосфат-анион, образующий с катионом железа хорошо растворимую соль, что, казалось бы, должно промотировать процесс растворения металла. Однако, в условиях сопряженной электрохимической реакции окисления-восстановления, дигидромонафосфат-ион взаимодействует с гидроксид-ионом, являющимся продуктом восстановления кислорода:

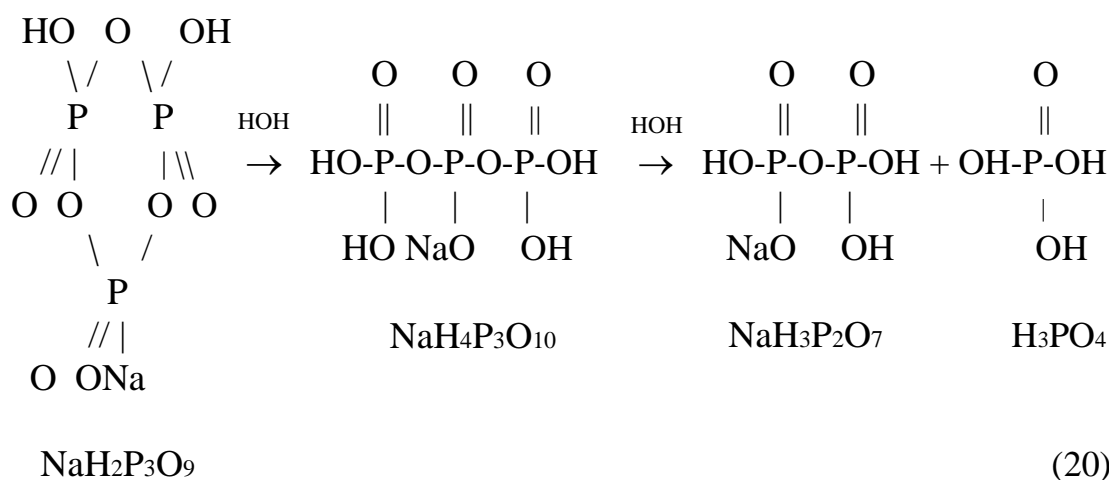


или в суммарном виде:

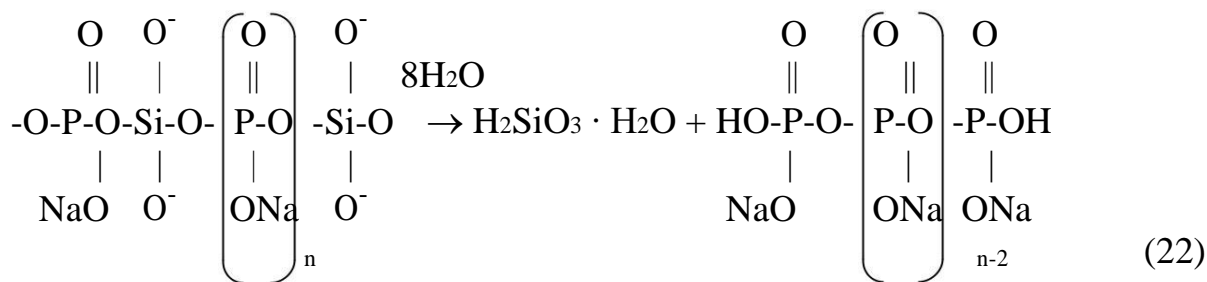


Накапливающийся HPO_4^{2-} - анион взаимодействует с катионом железа с образованием плохо растворимого гидромонафосфата железа, повышая защитные свойства оксидной пленки.

В растворах ультрафосфата натрия в результате гидролитического расщепления по точкам разветвления присутствуют циклофосфаты и олигофосфаты. Дальнейший их гидролиз ведет к усложнению анионного состава водной фазы, при этом циклофосфат гидролизуется по схеме:



Из-за сложности анионного состава раствора ультрафосфата трудно определить, какое соединение железа образуется на поверхности металла и тормозит реакцию перехода железа в раствор. При продолжительных испытаниях не удается обнаружить на металле защитной пленки — его поверхность остается чистой, в то время как раствор ультрафосфата после контакта со сталью окрашивается в желтый цвет. Вероятно, под действием анионов и, в первую очередь, таких как $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_9^-$, $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}^-$, обладающих сильными комплексообразующими свойствами, происходит растворение первоначально образующихся на поверхности соединений железа и перевод их в жидкую фазу, что способствует стимулированию коррозионных процессов и появлению окраски раствора. В работе [40] было установлено, что в растворах силикофосфата натрия торможение коррозии достигается как за счет уменьшения скорости анодного, так и катодного процесса, что свидетельствует о смешанном защитном действии, обусловленном продуктами гидролиза силикополифосфата натрия. В отличие от фосфатов в растворе силикополифосфата появляется кремниевая кислота, являющаяся ингибитором коррозии стали и обладающая высокой реакционной способностью по отношению к соединениям железа (II) и прежде всего, к гидроксиду железа (II), являющимся первичным продуктом коррозии.



При взаимодействии кремниевой кислоты с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуются ферросиликаты сложного состава, являющиеся рентгеноаморфными. Обобщая имеющиеся сведения, можно сказать, что система «металл — раствор полифосфата» является многокомпонентной, наряду с молекулами полифосфатов в жидкой фазе присутствует и целый спектр продуктов их гидролиза, вплоть до монофосфата, каждый из которых может потенциально участвовать в различных реакциях, вследствие чего механизм ингибирования коррозии стали в водных средах полимерными фосфатами натрия определяется, в основном, их составом. При этом защитное действие осуществляется за счет рентгеноаморфных железистоокисных слоев, уплотненных монофосфатом железа, образование которого может происходить как в результате непосредственного взаимодействия первичных продуктов коррозии с монофосфатом, так и через стадию инициации катодной реакции восстановления растворенного кислорода.

1.6. Выводы из литературного обзора

Из анализа состояния проблемы следует, что неорганические полимерные фосфаты являются одними из наиболее эффективных и перспективных ингибиторов внутренней коррозии стальных трубопроводов, при этом они применяются как в виде индивидуальных веществ, так и в составе композиций. Причем используются в основном натриевые полифосфаты, степень ингибирующего действия которых может быть увеличена введением в состав фосфата или композиции двухвалентных катионов и, в особенности цинка. Известно также применение силикат-фосфатных композиций, представляющих собой смесь растворов моно- и полифосфатов с силикатом натрия.

Сведения о применении в качестве ингибиторов коррозии металлов для водных сред соединений, одновременно содержащих в своей структуре фосфатную и силикатную составляющие, обладающих высокой эффективностью.

Также следует отметить, что собственное производство полифосфатных ингибиторов коррозии металлов в Казахстане отсутствует, и данные реагенты закупаются в ближнем и дальнем зарубежье. Хотя для организации процесса получения таких материалов в нашей республике имеются все предпосылки — мощная сырьевая база, включающая не только природное сырье, но и

техногенные фосфорсодержащие отходы, производственные мощности и трудовые резервы заводов.

На основании вышеизложенного поставлены цель, задачи и определены основные направления работы.

2. Методы и методики исследований

2.1. Характеристика исходных материалов и методы анализа

При выполнении экспериментов использовались следующие материалы:

1. Ортофосфорная кислота, квалификации «х.ч»;
2. Хвосты крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем.

Исходные материалы и синтезируемые соединения исследовали ИК-спектроскопическим методом на содержание в них оксидов соответствующих металлов, кремния и фосфора. Для получения ИК-спектров исследуемое вещество, а именно хвосты, в количестве 0,7 - 1,0 мг вводили в навеску бромистого калия (0,25 г) и после тщательного перемешивания прессовали в таблетку. Запись инфракрасных спектров поглощения производили на Фурье спектрометре “Nicolet 5700” в области $400 - 3600 \text{ см}^{-1}$ (исследования были проведены в Институте Химических Наук им.А.Б.Бектурова).

Фазовый состав хвостов обогащения марганцевой руды м.Жайрем изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35 \text{ кВ}$; $I=20 \text{ мА}$; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2 с; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (PowderDiffractionFile) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Исследование вещественного состава марганецсодержащей руды месторождения Жайрем проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором.

Исследования фазового и вещественного состава проводили в Институте геологических наук.

Оксид фосфора (V) определяли фотоколориметрическим методом по поглощению желтого фосфорванадиевомолибденового комплекса.

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

2.2. Методика проведения экспериментов

2.2.1 Синтез ингибиторов на основе отходов обогащения марганецсодержащей руды вели кислотно-термическим методом в три стадии.

1. На первой стадии были осуществлены измельчение исходного сырья, мокрый перетир пробы крупностью +0-10 мкм с добавлением фосфорной кислоты и полученная пастообразная масса была продавлена через экструдер с диаметром отверстий 2 мм.
2. На второй стадии полученный влажный промежуточный продукт был высушен в сушильной печи при 105°C в течение часа.
3. На третьей стадии был проведен завершающий этап синтеза продукта путем прокаливания в муфельной печи при температурах 200, 400 и 600°C, каждый – в течение часа.

2.2.2 Полученный продукт был исследован на водную растворимость, на содержание в нем P_2O_5 , Mn^{2+} .

1. Общая водная растворимость была определена по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата, путем растворения 1г средней пробы в 100 мл воды в течение 30 минут тщательного перемешивания на шейкере. Далее полученный раствор отправляется на фильтрацию. Растворимость синтезированного вещества определяется по отношению количества растворенного вещества к общей массе пробы. Фильтрат в дальнейшем используется для определения содержания фосфатов и марганец ионов.
2. Для определения содержания фосфатов используют фотоколориметрический метод, основанный на образовании устойчивого желтого фосфорванадиевомолибденового комплекса и измерении его оптической плотности относительно раствора сравнения, содержащего определенное количество фосфатов. Для этого в колбу объемом 100 мл предварительно наливается 25 мл дистиллированной воды, 5 мл фильтрата, 25 мл реактива «Г» и доводится до метки. Анализ проводили с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного (КФК). Полученные данные обрабатываются, и по калибровочному графику определяется содержание фосфатов.
3. Для определения содержания всех форм соединений марганца в растворах используют фотоколориметрический метод, основанный на окислении марганца до семивалентного и измерении интенсивности окраски раствора перманганата. Для анализа в конусообразную колбу к 50 мл исследуемого раствора добавляют 2 мл азотной кислоты и осаждают хлориды, вводя по каплям раствор нитрата серебра до тех пор, пока не прекратится выделение осадка. К фильтрату добавляют 0.5 г персульфата, нагревают смесь и равномерно кипятят около 10 минут. Охладив пробу, доводят её объем дистиллированной водой до метки 100 мл. Анализ проводили с помощью КФК. Полученные данные анализируют, и по калибровочному графику определяется содержание ионов марганца.

2.2.3 Ингибирующие свойства изучали гравиметрическим способом по стандартной методике в статических условиях при свободном доступе кислорода без перемешивания. В качестве образцов использовали прямоугольные пластинки, изготовленные из стали Ст3. Коррозионной средой служила алматинская водопроводная вода. Данные пластинки, в количестве 7 штук, были помещены в растворы с определенным количеством P_2O_5 (0, 2, 5, 10, 20, 40, 80 мг P_2O_5 /л).

3. Экспериментальная часть

3.1 Исследование вещественного и фазового состава отвальных хвостов крупнокусковой отсадки, полученных при обогащении марганцевой руды месторождения «Жайрем»

Объектом исследования данной работы служили хвосты крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем. Вещественный состав этих отходов был изучен электронно-зондовым анализом с помощью электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором. Полученные спектрограмма и вещественный состав отходов представлены на рисунке 1 и в таблице 2.

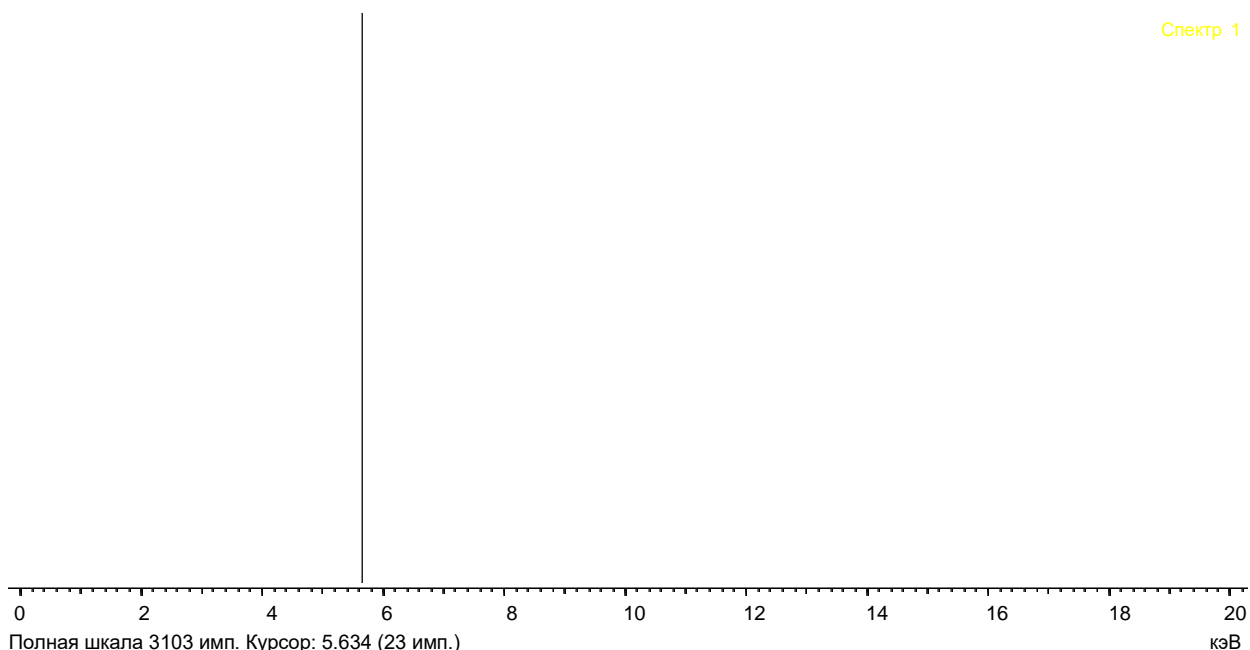


Рисунок 1 - Спектрограмма отходов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения «Жайрем».

Таблица 2 - Вещественный состав отвальных хвостов крупнокусковой отсадки, полученных при обогащении марганцевой руды месторождения «Жайрем»

Спектр	Содержание, масс.% (кислород по стехиометрии, нормализован)										Итого
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	
Спектр 1	0,66	1,71	3,03	20,02	0,71	0,71	61,71	0,36	9,14	1,95	100,00
Спектр 2	1,22	1,77	4,07	31,56	0,78	0,59	52,53	0,43	5,21	1,84	100,00
Спектр 3	1,01	1,21	3,40	21,43	1,78	1,01	49,02	0,91	16,02	4,21	100,00
Среднее	0,96	1,56	3,50	24,34	1,09	0,77	54,42	0,56	10,12	2,67	100,00
Станд.											
Отклонение	0,28	0,30	0,53	6,30	0,60	0,21	6,55	0,30	5,47	1,34	
Макс.	1,22	1,77	4,07	31,56	1,78	1,01	61,71	0,91	16,02	4,21	
Мин.	0,66	1,21	3,03	20,02	0,71	0,59	49,02	0,36	5,21	1,84	

Из результатов вещественного анализа следует, что отвальные хвосты крупнокусковой отсадки, полученных при обогащении марганцевой руды месторождения «Жайрем», содержат $10,12 \pm 5,47$ массовых процентов MnO , что делает их перспективным сырьем для получения марганецсодержащих материалов, и, в частности, силикофосфатных ингибиторов, содержащих микроэлемент марганец.

Кроме вещественного состава, был также изучен фазовый состав исходной пробы отходов обогащения руды м. «Жайрем» с использованием рентгенофазового анализа (рисунок 2, таблица 3).

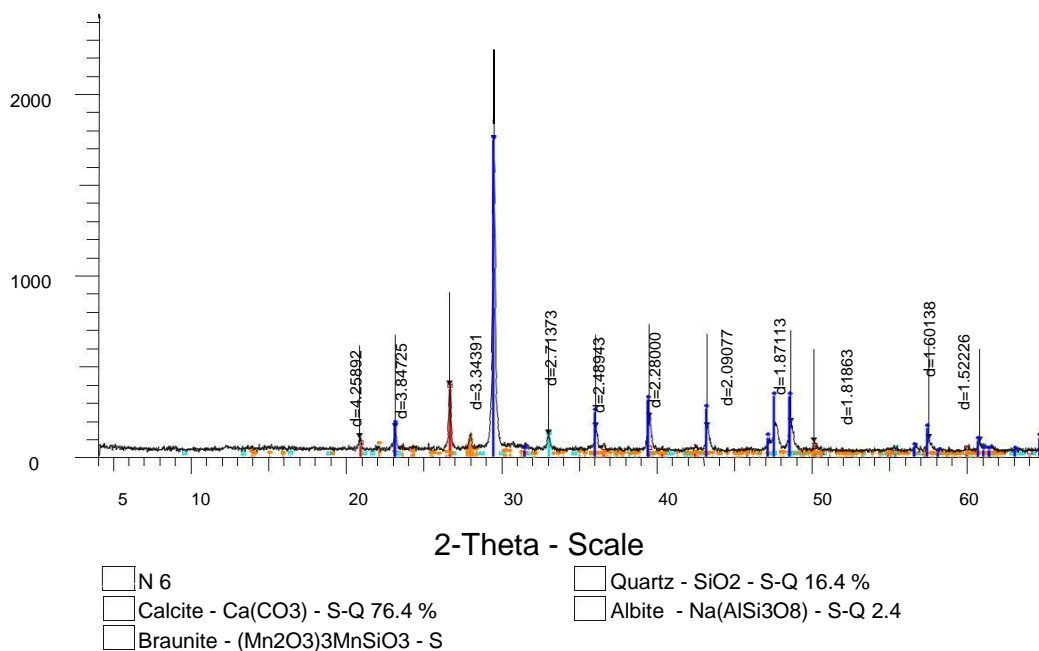


Рисунок 2 - Дифрактограмма отходов обогащения м. «Жайрем»

Таблица 3 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз отходов обогащения марганцевой руды м. «Жайрем»

Минерал	Химическая формула	Содержание, масс. %
Кальцит	$CaCO_3$	76,4
Кварц	SiO_2	16,4
Браунит	$(Mn_2O_3)_3MnSiO_3$	4,9
Альбит	$Na(AlSi_3O_8)$	2,4

Из результатов фазового анализа можно сделать вывод, что основной фазой изучаемых хвостов обогащения является кальцит - $CaCO_3$ (76,4 %). В хвостах также присутствует кварц (16,4 %) и около 5 % соединений марганца в виде браунита - $(Mn_2O_3)_3MnSiO_3$.

ИК-спектроскопический анализ этих хвостов показал, что на ИК-спектре данного образца (рисунок 3) имеются интенсивные полосы поглощения в области 1030 и 795 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям SiO_4 - тетраэдра и $Si - O - Si$ - связей, что говорит о присутствии

силикатов. Полоса в области 523 и плечо в области 690 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям тетраэдра AlO_4 и связей $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$, что свидетельствует о наличии в пробе силикатов и алюмосиликатов.

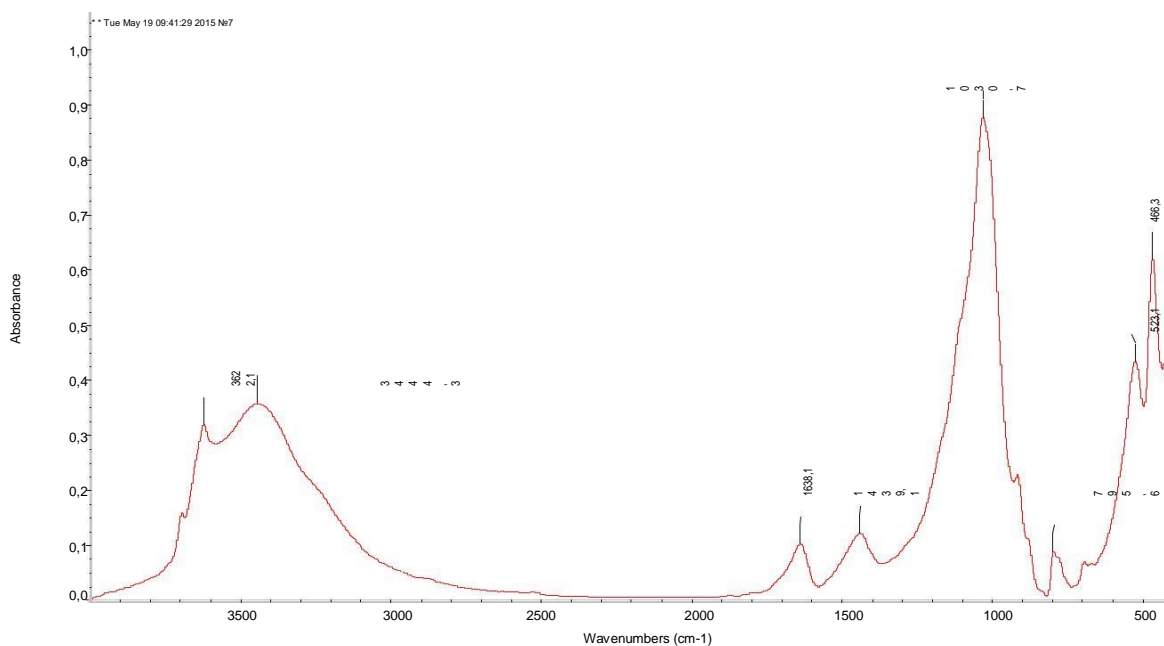


Рисунок 3 - ИК-спектр образца отходов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения «Жайрем».

Полученные результаты позволяют рекомендовать данные отходы в качестве исходного кремний - марганцевого компонента для получения силикофосфатных ингибиторов, содержащих также ценный микроэлемент - марганец.

3.2 Синтез силикофосфатных материалов на основе хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения «Жайрем».

Синтез силикофосфатных ингибиторов на основе отходов обогащения марганцевой руды м. «Жайрем» вели путем кислотно-термической обработки в три стадии. На первой стадии осуществляли измельчение хвостов и мокрый перетир с раствором 40% ортофосфорной кислоты до получения пластилинообразного продукта, который продавливали через экструдер. На второй стадии зерна образовавшегося полупродукта сушили в сушильной печи в течение получаса при 105°C . Был проведен завершающий этап синтеза продукта путем прокаливания в муфельной печи высушенных гранул при температурах 200, 400 и 600°C , каждый – в течение часа. Фотографии полученных продуктов термообработки показана на рисунке 4.



Рисунок 4 - Продукты термообработки смесей фосфорной кислоты с отходами обогащения марганцевой руды м.Жайрем

3.3 Изучение ингибирующих свойств синтезированных силикофосфатных материалов

Полученный продукт был исследован на водную растворимость, на содержание в нем P_2O_5 , Mn^{2+} . Исследование синтезированного материала вели по методике, указанной в главе 2.2.2

Общая водная растворимость была определена по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата, путем растворения 1г средней пробы в 100 мл воды в течение 30 минут тщательного перемешивания на шейкере (Рисунок 5). Далее полученный раствор отправляется на фильтрацию (Рисунок 6). Растворимость синтезированного вещества определяется по отношению количества растворенного вещества к общей массе пробы (Рисунок 7). Фильтрат в дальнейшем используется для определения содержания фосфатов и марганец ионов.



Рисунок 5. Ротационный аппарат для встряхивания.



Рисунок 6. Фильтрация раствора.

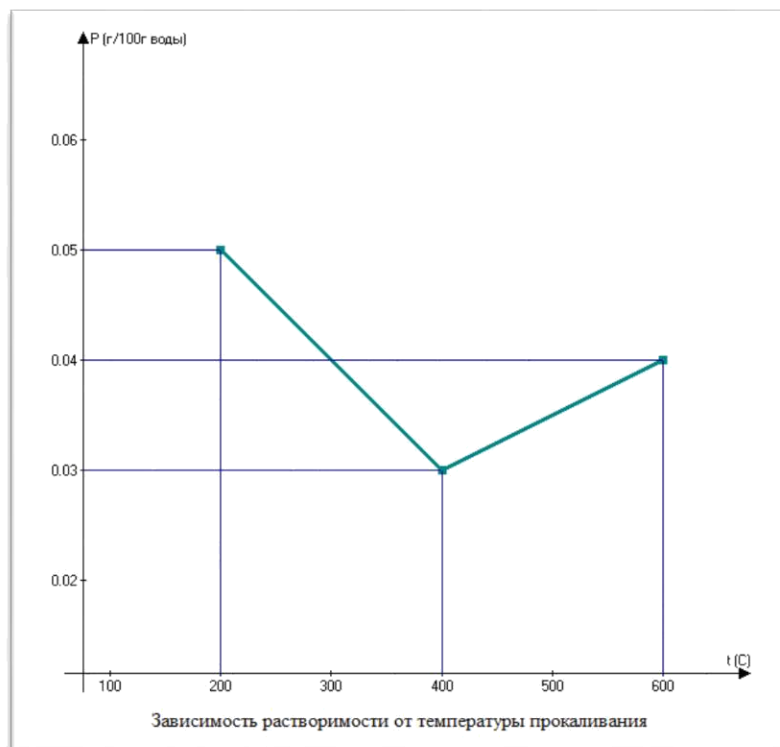


Рисунок 7. Зависимость растворимости от температуры прокаливания.

Полученные фильтраты в дальнейшем исследуются на кислотность и содержание фосфатов и ионов марганца по оптической плотности с помощью КФК. Кислотность в трех фильтратах приблизительно равна 5–5.5. В результате получаем по три значения оптических плотностей:

при 200°C: $E_1=1.838$, $E_2=1.838$, $E_3=1.838$;

при 400°C: $E_1=0.034$, $E_2=0.033$, $E_3=0.034$;

при 600°C: $E_1=0.011$, $E_2=0.012$, $E_3=0.011$.

По калибровочному графику определяем содержание P_2O_5 . Содержание фосфатов соответственно равно 7.8г/мл, 0.142г/мл и 0.046 г/мл.

$$m(P_2O_5) = \frac{7.8 \cdot 1000 \cdot 0.100 \cdot 100}{15.6\% \cdot P_2O_5}$$

Отсюда следует, что в 1г содержится 0.156г P_2O_5 , в 1мл фильтрата содержится 0.00156г или 1.56мг P_2O_5 .

Для определения содержания всех форм соединений марганца в растворах используют фотоколориметрический метод, основанный на окислении марганца до семивалентного и измерении интенсивности окраски раствора перманганата. В результате получаем по 3 значения оптических плотностей:

при 200°C: $E_1=0.073$, $E_2=0.069$, $E_3=0.070$;

при 400°C: $E_1=0.034$, $E_2=0.033$, $E_3=0.034$;

при 600°C: $E_1=0.011$, $E_2=0.012$, $E_3=0.011$.

По калибровочному графику определяем содержание Mn^{2+} . Содержание ионов марганца соответственно равно 0.734г/мл, 0.207/мл и 0.114 г/мл.

Из результатов следует, что наиболее растворимым является продукт, полученный при 200°C. При этом концентрация фосфат-ионов в растворе составляет 156 мгP₂O₅/л, а марганца 15 мг Mn²⁺/л. С ростом температуры растворимость продуктов снижается. Поэтому для дальнейших исследований был выбран силикофосфат, полученный при 200°C. Ингибирующие свойства изучали гравиметрическим способом по стандартной методике [41] в статических условиях при свободном доступе кислорода без перемешивания. В качестве образцов использовали прямоугольные пластинки, изготовленные из стали Ст3. Коррозионной средой служила алматинская водопроводная вода. Полученные результаты представлены в таблице 4, на рисунках 8-10.

Таблица 4 – Весовые изменения и скорость коррозии стальных образцов (Ст3) в растворах с добавками синтезированного марганецсодержащего фосфата. Время испытаний 10 суток. Площадь поверхности образца 13-15 см².

Коррозионная среда	Масса образцов, г			Потеря массы, г	Скорость коррозии, мг/см ² ·сут	Скорость образования отл-й, мг/см ² ·сут
	до испытаний	после испытаний	после снятия прод. коррозии			
Вода без добавок (контроль)	6.9857	6.9747	6.9376	0.0481	0.37	0.29
Вода + 2 мгP ₂ O ₅ /л	7.0380	7.0834	6.9847	0.0533	0.39	0.72
Вода + 5 мг P ₂ O ₅ /л	7.3739	7.3901	7.3309	0.0430	0.31	0.42
Вода + 10 мгP ₂ O ₅ /л	7.3451	7.3341	7.2923	0.0528	0.38	0.30
Вода + 20 мгP ₂ O ₅ /л	7.3708	7.3513	7.3115	0.0593	0.42	0.29
Вода + 40 мгP ₂ O ₅ /л	7.7384	7.7204	7.6886	0.0498	0.34	0.21
Вода + 80 мгP ₂ O ₅ /л	7.4380	7.4383	7.4098	0.0282	0.20	0.20

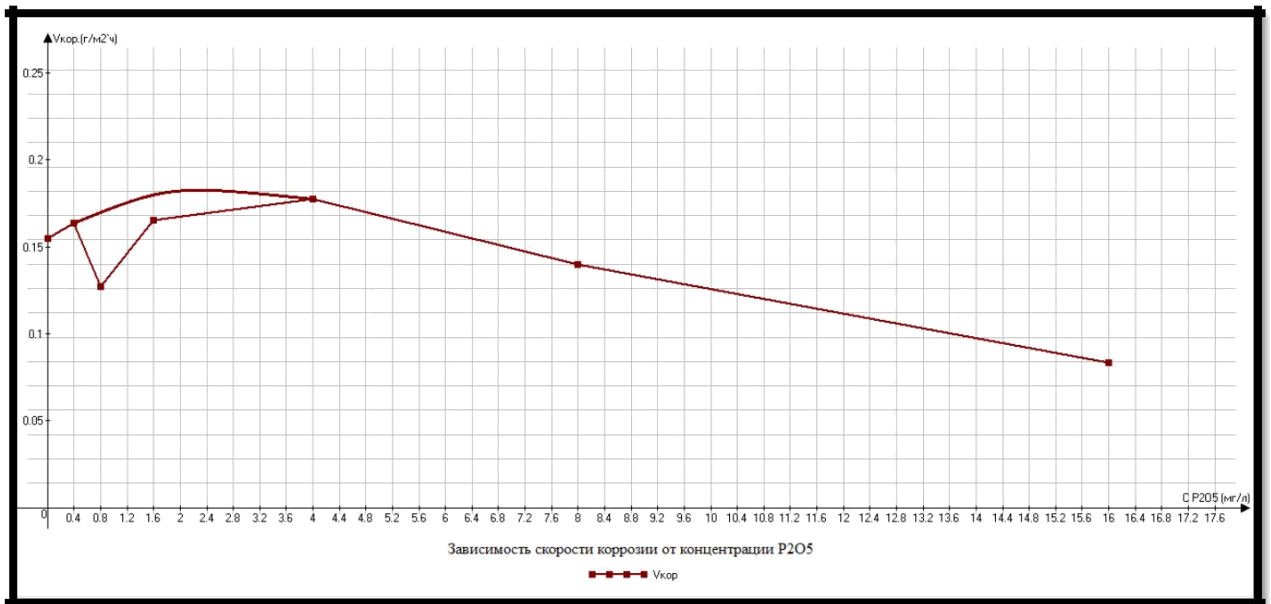


Рисунок 8. Зависимость скорости коррозии от добавок P₂O₅.

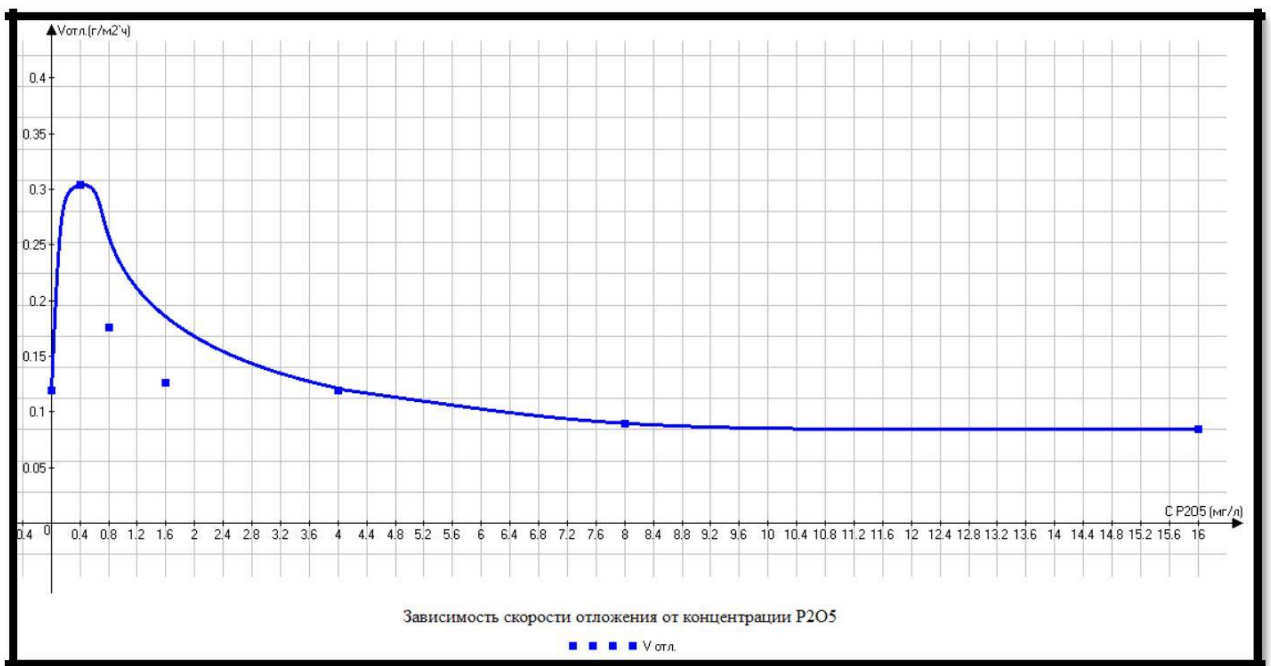


Рисунок 9. Зависимость скорости отложения от добавок P₂O₅.

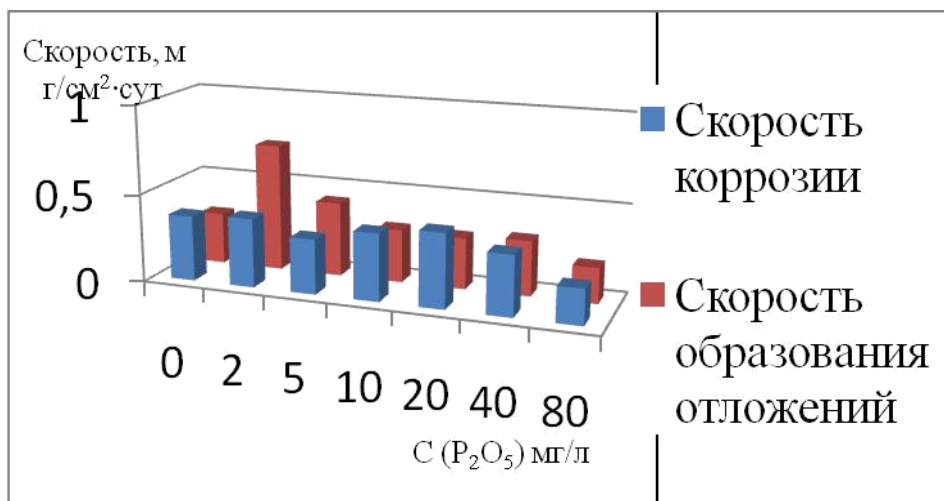


Рисунок 10. Сравнительный анализ скорости коррозии и скорости образования отложений.

Из результатов следует, что в области концентраций ингибитора от 2 до 20 $мгP_2O_5/л$, наблюдается повышение скорости коррозии металла в 1,06-1,16 раз. Увеличение концентрации ингибитора до 80 $мгP_2O_5/л$ снижает скорость коррозии в 1,7 раз. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения на основе отвальных хвостов гравитационного обогащения марганецсодержащей руды м. Жайрем новых марганецсодержащих фосфатных ингибиторов коррозии металлов для водных сред. Оптимальным составом является продукт, полученный при $200^{\circ}C$.

Заключение

На основе проведенных исследований можно сделать следующие краткие выводы:

1. Изучен вещественный и фазовый состав хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем и установлено, что основными компонентами отходов являются соединения кальция в виде карбоната, кремния, алюминия, железа, которые входят в состав таких фаз как диоксид кремния, глинистые и слюдистые соединения. Установлено, что отходы содержат соединения марганца до 10,12 массовых процентов в пересчете на диоксид марганца, которые могут выступать в качестве микроэлементов в удобрительных материалах, полученных на основе этих отходов.
2. На основе хвостов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем синтезированы силикофосфатные материалы путем мокрого перетира отходов с 40 процентной фосфорной кислотой, сушки полупродукта и последующей термообработке при 200, 400°C и 600°C.
3. Изучена водная растворимость синтезированных продуктов и показано, что содержание водорастворимой формы P_2O_5 в зависимости от температуры синтеза носит экстремальный характер с максимумом при 200°C - 5 процентов. Повышение температуры синтеза до 400°C снижает содержание водорастворимой формы P_2O_5 до 3 процентов. При 600 °C растворимость незначительно возрастает и равна 4 процентам.
4. Исследование ингибирующих свойств синтезированных материалов на культуре овса в вегетационных опытах показала, что в области концентраций ингибитора от 2 до 20 мг P_2O_5 /л, наблюдается повышение скорости коррозии металла в 1,06-1,16 раз. Увеличение концентрации ингибитора до 80 мг P_2O_5 /л снижает скорость коррозии в 1,7 раз.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все поставленные в работе задачи решены полностью, так как были синтезированы при различных температурах фосфатные продукты на основе хвостов крупнокусковой марганцевой руды месторождения Жайрем, исследованы их свойства, показаны ингибирующие свойства синтезированных силикофосфатных ингибиторов.

Оценка достоверности полученных результатов. Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с применением современных физических и физико-химических методов исследования (РФА, ИК-спектроскопия, электронно-зондовый анализ).

Список использованной литературы

1. Список книг и монографий

1. Pietro Pedferri. Corrosion Science and Engineering, Springer Nature. Switzerland AG. – 2018 – P.25-30.
2. Бурлов В.В. Методы защиты от коррозии установок переработки нефти при эксплуатации в различных режимах. Диссертация. Санкт-Петербург, ВНИИНефтехим. – 2007. – С.3-10.
3. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов, Л.: Химия, 1973. – 264 с.
4. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. М.: Мир, 1990. – 272 с.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgia, 1976. – 472 с.
6. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Metallurgia, 1984. – 400 с.
7. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ., Л.: Мир, 1989. – 856 с.
8. Сушков Я.П., Карпинский Б.В. Причины коррозии и обрастания внутренней поверхности стальных водопроводов Северного Казахстана. Анतिकоррозионная защита строительных конструкций и технологического оборудования // Тезисы докл. – Алма-Ата, 1979. – С.33-35.
9. Капралова В.И., Гайсин Н.Ф., Махпирова Б.А., Сулекова Л.С. Исследование структуры коррозионных отложений на внутренней поверхности стальных водопроводов // Сб. науч. работ «Физико-химические методы разделения, получения и анализа металлов». – Алма-Ата, КазГУ. – 1988. – С.79-84.
10. Рейзин Б.Л., Стрижевский И.В., Шевелев Ф.А. Коррозия и защита коммунальных водопроводов. – М.: Стройиздат, 1979. – 398 с.
11. Сухотин А.М. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справочное руководство. – Л.: Химия, 1974. –Т.2. – 576 с.
12. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. М., Недра. 1982.(89 стр)
13. Юхневич Р., Валашковский Е., Видуховский А., Станкевич Г. Техника борьбы с коррозией. – Варшава, 1973. – Пер. с польск. Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1978. – С.304.
14. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Химия и технология метафосфатов. – Минск, 1985. – 192 с.
15. Серазетдинов Д.З., Менлибаев А.М., Синяев В.А. и др. Химия и технология плавленых полифосфатов. – Алма-Ата: Наука, 1989, - 176 с.
16. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. – М.-Л., 1966. -311 с.
17. Мартыненко В.В. Исследование фосфатов двухвалентного марганца: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01. – Воронеж, 1973. – 18 с.
18. Калмыков С.И., Шевченко Н.П., Дьячкова Н.Я., Диамантиди П.А. Исследование возможности использования фосфогипса и богатых фосфорных шламов для получения конденсированных фосфатов кальция // Полимерные

- фосфаты, соли и стеклокристаллические материалы из минерального сырья Казахстана: сб. науч.тр. – Алма-Ата, 1979. – С.41-53.
19. А.С. 1388464. СССР. Водный раствор для фосфатирования / Мазука Е.С., Калинова В.А., Шубина Н.Г., Моденовская А.В., Боков В.Г.; опубл. 27.06.86.
 20. Заявка 19540085. Германия. Nitratarme, manganfreie Zinkphosphatierung Bronwer Jon-Willem, Geke Jurgen, Gottwald Karl-Heinz, Kuhm Peter; опубл. 30.04.97.
 21. Заявка 19639597 А1. Германия. Phosphatiervverfahren fur schuelleaufende Bandanlagen / Mady Raschad, Leyhe Lutz, Lohmann Dink, Seidel Reinhard, опубл. 09.04.98
 22. Акользин А.П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. – М., 1989. – 192 с.
 23. Кольн И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. – Л., 1973. – 310 с.
 24. Патент 2046839. Россия. Способ получения преобразователя ржавчины / Ильин В.А., Пестриков К.А., Жаворонков Н.Е., Корнилова Л.В.; опубл. 27.10.95.
 25. Патент 2046839. Россия. Способ получения преобразователя ржавчины / Ильин В.А., Пестриков К.А., Жаворонков Н.Е., Корнилова Л.В.; опубл. 27.12.95.
 26. Патент 9305211/02. Россия. Преобразователь ржавчины / Васильева А.А., Орехов Ю.И., Симакова А.Н.; опубл. 27.12.96.
 27. Патент 2062819. Россия. Грунтовка - модификатор ржавчины / Чернухо В.Н.; опубл. 27.06.96.
 28. Патент 2055847. Россия. Модификатор ржавчины / Медведев Ю.И., Дмитриев А.В.; опубл. 10.03.96.
 29. Патент 2103414. Россия. Композиция преобразования ржавчины / Михайлов В.Н., Александрова В.В., Шкуро В.Г., Михайнов Н.В.; опубл. 27.01.98
 30. Заявка 4035555. ФРГ. Verfahren zum Korrosionsschutz von metallischen Werkstoffen in wasserfuhrenden Systemen / Broder Theo; Aquadosil Wasseraufbereitung GmbH.; опубл. 30.04.92. Rangel C.V., De Damboronea J., De Sa A.I., Siimplicio M.H. Zink and hosphates as corrosion inhibitors in neutral waters // Brit. Corros. J. - 1992. – Vol.27, № 3. – P.207-212.
 31. Патент 4421501. ФРГ. Фосфатирование с использованием оксикислот кремния или фосфора с низкой степенью окисления / Maune E., Geller F.; опубл. 21.12.95.
 32. Лукин Е.Г. Капралова В.И., Силукова И.Ф., Дунаев Ю.Д. и др. смесь фосфатов с силикатом натрия как ингибитор коррозии внутренней поверхности стальных водопроводных труб // ТР. ИОЭК АН КазССР. — 1981. -Т.25. - С. 142-152.
 33. Джусипбеков У.Ж., Стамкулов С., Мелибеков У., Капралова В.И., Фишбейн О.Ю. Научные основы технологии утилизации фосфорсодержащих шламов. – Алматы, 2002. – 200 с.
 34. Ryder, R. and Wagner, I. Corrosion Inhibitors in Internal Corrosion of Water Distribution Systems, AWWARF, Denver, CO, 617-655 (1985).

35. Hatch, G.B. Corrosion Inhibitors (C. Nathan, editor). National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, pp. 114-125 (1973).
36. Shull, K.E. "An experimental approach to corrosion control." Jour. AWWA. 72, 280-285 (1980).
37. Schock, M.R. and Buelow, R.W. "The behavior of asbestos-cement pipe under various water quality conditions: Part 2, Theoretical considerations." Jour. AWWA. 73, 636-751 (1981).
38. Sontheimer, H., Kollé, W. and Kuch, A. Uniform Corrosion and Scale Formation in Internal Corrosion of Water Distribution Systems, AWWARF, Denver, CO, pp. 62-88 (1985).
39. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Наука, 1970. – 448 с.
40. Капралова В.И. Полимерные фосфаты и силикофосфаты натрия и кальция как ингибиторы коррозии стали в нейтральных водных средах: дисс. канд. хим. наук: 05.17.01. — Алматы: ИХН, 1996. – 118.
41. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

2. Список периодических изданий

42. Al-Otaibi M. S., Al-Mayouf A. M., Khan M., Mousa A. A., Al-Mazroa S. A., Alkathlan H. Z. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media / Arabian Journal of Chem. – 2014. – № 7, P.340-346.
43. Филимонова В.А., Харчевникова Е.О. Защита металлов от коррозии // Вологодские чтения. – 2009. – С. 128-129.
44. Мукалдисов Н.И., Фархутдинова А.Р., Елпидинский А.А. Методы борьбы с коррозией и преимущества ингибиторной защиты нефтепромышленного оборудования // Вестник КазТУ. – 2014. №4. - С. 279-282.
45. Nishimura R., Kudo K., Sato N. Corrosion of steel in neutral medium // Corros. Eng.Jap (Boshoku Gijutsu). – 1977. – Vol.26, №6. – P.305-311.
46. Kim J.S., Cho E.A., Kwon H.S. Photoelectrochemical study of the passive film on Fe // Corrosion Science. – 2000. – Vol.43. – P.1403-1415.
47. Данякин Н.В. Сигида А.А. Способы и механизмы применения ингибиторов коррозии металлов и сплавов // Научный журнал КГУ – 2017. №2(14). – С. 56-58.
48. Муродов С.Б., Базаров Г.Р. Технологические требования к ингибиторам коррозии газопромышленного оборудования Журнал Вопросы науки и образования – 2017. №1 – С. 42-43.
49. Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio. Principles, Mechanisms and Applications / Corrosion Inhibitors T.36. – P.365-374.
50. Thilo E. Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. – 1962. - №4. – P.1-75.
51. Тило Э. Структурная химия конденсированных фосфатов // Ж. прикл. Химии. – 1956. Т.29, №11. – С.1621-1637.
52. Partridge E.P. Classification of the condensed Phosphates // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – V.72, №2. – P. 539-543.

53. Мартыненко Б.В., Голощапов М.В., Торгашин Ю.Т. Изучение ортофосфатов марганца // изв. АН СССР. Неорганич. Материалы. -1971. Т.7, №7. – С.1200-1204.
54. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Пономарева И.Г. Процесс и продукты термолита $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1989. – Т.25, №2. – С.308-312.
55. Лавров А.В., Миначева Л.Х., Гузеева А.С. Кристаллические ультрафосфаты двухвалентных металлов состава MP_4O_{11} // Неорганические материалы. – 1973. Т.9, №8. – С.1466-1467.
56. Реутович Л.Н., Фомина Е.А., Ротанина В.Я. и др. Непрерывный способ получения полифосфата натрия // Исследования в области химической электротермии: сб. трудов ЛенНИИГипрохим. – Л., 1971. – Вып.4. – С.72-86.
57. Almeida E., Pereira D., Figueredo M.O., Lodo V.M., Morcillo M. The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid / Corros. Sci. – 1997. – Т.39, №9. – P.1561-1570.
58. Волков Л.Н. Оценка эффективности некоторых ингибиторов коррозии // Водоснабж. и сан. Техника. – 1985. - №3. – С.23.
59. Patoska Friedrich W. The purification of water from products of corrosion and scale forming // KZ-Prax. - 1999. – Vol.61, № 9. – P.10-11.
60. Lynch A.V., Cape Thomas W. Испытание ингибирующих композиций в лабораторных условиях и в системе распределительной воды // Corrosion. — Vol.43, № 3. – P.328-340.
61. Тесля Б.И., Бурлов В.В., Шевчук Н.Н., Ермолина Е.Ю. и др. Применение цинкфосфатных ингибирующих композиций в оборотных водах Киришского НПЗ // Химия и технол. топлив и масел. – 1988. — № 12. – С.33-34.
62. Charles Harry R. Miles Donald L. Потребности США в ингибиторах коррозии увеличиваются // Manuf. Chem. — 1982. – Vol.52, № 9. – P.30.
63. Henuin B., Blink R., Griхner L.H. Испытание цинкфосфатных ингибиторов для противокоррозионной обработки воды // Corrosion. – 1996. – Vol.52, №3. – P.584-594.
64. Бабей Ю.И., Слободян З.В., Сопрунюк Н.Г. и др. Ингибиторная защита теплообменного оборудования // Физ.-хим. механ. матер. — 1982. – № 67-69.
65. 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. 205.
66. Цинман А.И., Чирков Ю.А., Рожкова Т.Е. Способ защиты систем боротного водоснабжения от коррозии и отложений // Инф. листок №3-81. - Красноярский ЦНТИ, 1981. 206.
67. Островска Т.В. Исследование влияния силикатно-фосфатного Ингибитора Силеналя-II на стабилизацию воды // Сб. матер. II-й Междунар. науч.-техн. конф. по пробл. СЭВ. – Прага, 1975. – С.-147-152.
68. Рождов И.Д., Найманов А.Я. Ингибитор коррозия стальных труб // Изв. Сев-Кавказ. науч. центра высш. школы. Сер. техн. - Новочеркасск, 1975. – № 1. – С. 103-104.

69. Алмагамбетова С.Т., Ким М.Х., Капралова В.И., Черняй А.И., Жусипбеков У.Ж. Анतिकоррозионная обработка воды силикат-фосфатными композициями // Вестник КазАТК. - 2000. – № 5. – С.64-68.
70. Марк М. Бенджамин, Стив Х. Рейбер, Джон Ф. Фергюсон, Элизабет А. Вандерверфф и Марк В. Миллер, факультет гражданского университета штата Вашингтон, Сиэтл, Вашингтон. Chemistry of corrosion inhibitors in potable water. – 1990.
71. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Тавадзе И.Н. Синергетический эффект при защите стали от коррозии неорганическими ингибиторами в нейтральных электролитах // Защита металлов. – 1989. – Т.16, № 2. – С.133-136.
72. Melendres С.А., Tipton Т., Camillione N. Laser Raman spectroscopy of anodic corrosion and inhibitor films on iron and nickel // 11th Int. Conf. On Raman Spectrosc.: Proc. – London, 1988. – P.223-224.
73. Pryor M.J., Cohen M.J. The inhibition of the corrosion of iron some anode inhibitors // J. Electrochem. Soc. – 1953. Vol.100, № 5. – P.203-215.
74. Hatch G.B. The formation of protective Film by phosphates // Ind. Eng. Chem. — 1952. - Vol.44. - P.1775-1780.
75. Алмагамбетова С.Т., Капралова В.И., Мустапаева Ж.Т. Механизм коррозионных процессов в присутствии малых количеств полифосфатов // Вестник КазГНУ им. аль-Фараби, Сер. хим. – 2001. – №2. – С.130-131.
76. Капралова В.И., Шевченко Н.П., Серазетдинов Д.З., Уланова Н.М., Черняй А.И. Полимерные фосфаты и силикополифосфаты как ингибиторы они стали в нейтральных водных средах. Сообщение 4. О механизме защитного действия полифосфатов и силикополифосфатов натрия в качестве ингибиторов коррозии стали // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 1995. – № 2. – С.1.

3. Список ссылок в интернете

77. http://www.pafco.kz/ru/articles/527-zashhity_metallov_ot_korrozii/ (2018)
78. http://pkraska.ru/stati/article_post/aktualnost-i-ekonomicheskiye-aspekty-problemy-korrozii-i-zashchity-metallicheskih-sooruzheniy (2014)
79. <http://www.miningexpo.ru/articles/424>
80. https://forbes.kz/news/2017/07/26/newsid_151024
81. <https://www.neftegaz-expo.ru/ru/articles/2016/ingibitory-korrozii/> 2016
82. https://elibrary.ru/download/elibrary_35089481_57555367.pdf
83. <https://www.t-water.ru/index.php/11-informatsiya-po-vodopodgotovke/5-ingibitor-korrozii-sostav-svoystva-kak-vybrat>
84. <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=64&article=1339>

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Исаева С.Н.

Название: Синтез и изучение свойств новых силикофосфатных ингибиторов коррозии металлов

Координатор: Виктория Капралова

Коэффициент подобия 1: 3,5

Коэффициент подобия 2: 0,6

Тревога: 15

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Работа выполнена самостоятельно, и
защита документально

06.05.2019

Дата

Ваша

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Исаева С.Н.

Название: Синтез и изучение свойств новых силикофосфатных ингибиторов коррозии металлов

Координатор: Виктория Капранова

Коэффициент подобия 1:3,5

Коэффициент подобия 2:0,6

Тревога:15

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициент подобия $K_1 = 3,5 \leq 50\%$, коэффициент
подобия $K_2 = 0,6 \leq 20\%$, следовательно работа
является добросовестной и не обладает признаками
плагиата. Исаева С.Н.

6.05.2019

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

На основании замечания научного руководителя
Ген. и Александр Юрьевича Коробин, при наличии
материала к публикации, работа должна
быть доведена

6.05.2019

Дата



Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения