

Қ.Б.Келмұқанов, Г.Г.Вебер, Т.А.Шәкіров, Н.В.Акатъев, А.Б.Ниязбекова

*М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Орал
(E-mail: Bkmmk@mail.ru)*

Модифицирленген циклогексафосфаттың (Na₆P₆O₁₈) ингибиторлық қабілетін зерттеу

Модифицирленген натрий циклогексафосфат тұзының ингибиторлық қабілетін зерттеу техникалық құбыр суында жүргізілді. Мақалада СТ-3 маркалы болат кесіндісінің коррозия үдерісіне модифицирленген жүйенің ингибиторлық қабілетін зерттеп, коррозия үдерісінің жылдамдығы, ингибитордың қорғаныштық дәрежесі есептелді. Ион табиғаты (Cr³⁺; P₆O₁₈⁶⁻), компонент қатынасы және БАЗ қолданып 16 жүйе дайындалды. Эксперименттік жүзінде болат кесіндісіне коррозия үдерісін тежейтін және ең тиімді қорғаныштық қабілетке ие жүйе анықталды. Алынған мәліметтер алдын ала есептелген теориялық есептеулермен салыстырылды.

Кілт сөздер: фосфаттау, циклогексафосфат, полифосфат, ингибитор, қорғаныштық қабілет, БАЗ, модификатор, додецил, энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы, тепе-теңдік константасы.

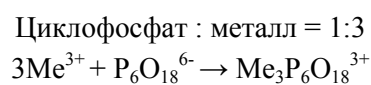
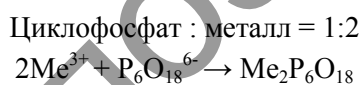
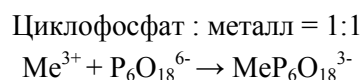
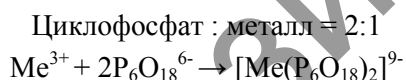
1. Теориялық бөлім

Фосфаттау — металдарды жемірілуден қорғаудың бір әдісі. Әдіс металдың бетінде олардың фосфор қышқылының және оның қышқыл тұзының ерімейтін қосылыстарының қабат түзуіне негізделген. Фосфатты ингибиторлар, дифосфаттан бастап шыны тәрізді полифосфаттарға дейін су құбырларында 50 жылдан астам уақыт көптеген елдерде қорғаныш ретінде қолданылады [1].

Фосфатты қабаттың түзілуін тездету үшін оны көптеген органикалық және бейорганикалық заттар, БАЗ қосып модифицирлейді. Автор [2] өз кітабында органикалық заттардан азотты қосылыстар (шамамен 0,25 г/л) анилин, *o*- немесе *n*-толуидин, пиридин немесе хинальдин және басқа бір әдебиет көздерінде гидроксилламин 0,3 %, пикрин қышқылы 0,1%, резорцин, мочевиана және т.б. қолдануды ұсынған. Осы мақсатта өз зерттеуімізде БАЗ ретінде додецилді (10⁻²) қолданып көрдік.

Жалпы циклофосфаттардың II, III валентті *d*-элементтерімен (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Al) қорғаныш түзу заңдылықтарына есептеулер жүргізілді. Бұл мақалада жоғары қорғаныштыққа ие болат кесіндісінде фосфат қабатының түсі жасыл түсті иемденетін [3] хром нәтижелері келтірілген.

Зерттелген жүйені сипаттайтын химиялық тепе-теңдік реакциялары:



Әрбір жүйеге стандартты термодинамикалық параметрі есептелінді: энтальпия (3), энтропия, Гиббс энергиясы және тепе-теңдік константасы (2). Нәтижелері 1-кестеде көрсетілген.

1 - кесте

Жүйенің стандартты термодинамикалық параметрлері

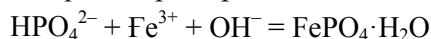
Жүйенің есептік тепе-теңдік күйінің химиялық теңдеуі	$\Delta_r H^{298,15}$, кДж/моль	$\Delta_r S^{298,15}$, Дж/моль·К	$\Delta_r G^{298,15}$, кДж/моль	$K_{равн}$
$Cr^{3+} + 2P_6O_{18}^{6-} + H_2O \rightarrow [Cr(H_2P_6O_{19})(P_6O_{18})]^{9-}$				
1:1	-10790,16	-423,19	-10663,99	$7,38 \cdot 10^1$
1:2	-21493,83	-478,35	-21351,21	$5,5 \cdot 10^3$
1:3	-23288,09	-761,03	-23061,19	$1,09 \cdot 10^4$
2:1	-10225,53	-774,74	-9994,54	$5,64 \cdot 10^1$

Жүйенің тепе-теңдік күйін бағалау және баяндау үшін таза фосфаттардың модификатормен кешен түзу және гидролиттік ыдырау энергетикасын есептеп, анықталған нәтижелері салыстырылды.

Фосфатты қабаттың қалыңдығы 2–8-ден 40–50-ге дейін мкм (фосфаттау режиміне, фосфаттауға қажет ерітінді құрамына тәуелді болады). Қабаттың қалыңдығы оның құрлымына байланысты.

Фосфатты қабаттың құрамына талдау жүргізгенде Fe, Cr, Cu элементтерінің тербеліс жиіліктері байқалды. Мұнда мыс ионы модификатор ретінде қосылмағандықтан, құбыр суымен келді деп болжауға болады.

Циклогексафосфаттың гидролизденуінен тізбектің соңында дигидромонофосфат анионына айырылып, темір катионының жақсы еритін тұзы түзіледі.



2. Тәжірибелік бөлім

2.1. Натрий циклофосфатының синтезі және оның идентификациясы

Натрий циклогексафосфаты, [4] әдебиетте көрсетілгендей, зертханалық жағдайда синтезделді.

2 - кесте

Na₆P₆O₁₈ ИҚ спектрдегі салыстырмалы тербеліс жиіліктері

Жұтылу жолағына қатынасы	Na ₆ P ₆ O ₁₈	
	Әдеби көрсеткіштер	Синтезделген
$\nu^{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$	1265 күшті	1140
$\nu^{\text{s}}(\text{P}=\text{O})$	1145 орт.; 1090 әлсіз	1130; 1088
$\nu^{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	970 күшті	950
$\nu^{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	820 әлсіз; 790 әлсіз	784; 738
Либрационды тербеліс $\gamma(\text{O}-\text{P}-\text{O}) +$ $+ \delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	796 орташа	692

2.2. Модифицирленген полифосфаттардың ингибиторлық қабілетін зерттеу

Зерттеу қалыпты жағдайда бөлме температурасында жүргізілді. СТ-3 маркалы пластинка кесінділерін тазалап алып, 400 мл химиялық стаканға батырылды.

Cr⁺³ ионы, БАЗ-бен модифицирленген фосфаттан тұратын 1:1; 1:2; 1:3; 2: 1 қатынасындағы 16 жүйе дайындалды.

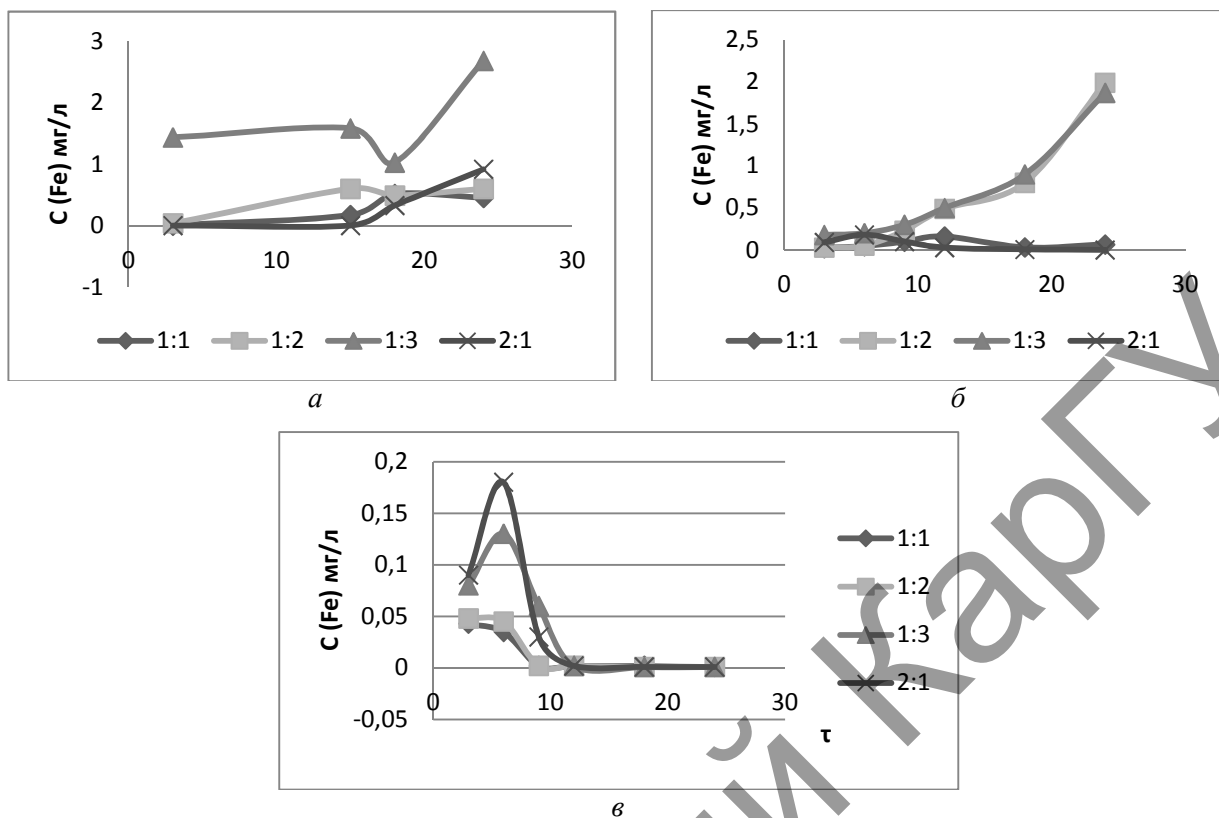
Алынған мәліметтерге МемСТ 9.506–87 бойынша гравиметриялық әдіспен есептеу жүргізілді.

3. Зерттеу нәтижесін талдау

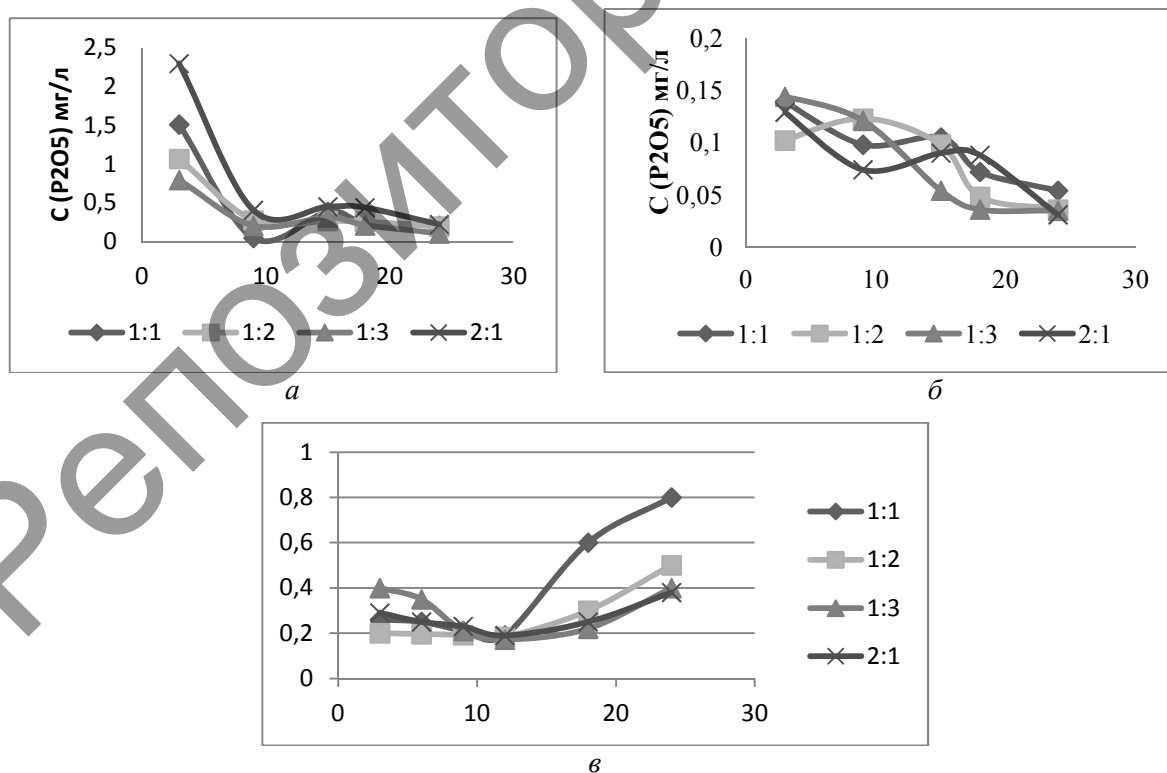
Тәжірибе 24 тәулікке қойылып, әр үш күн сайын темір және фосфор мөлшері фотоколориметриялық әдіспен анықталды. Гравиметриялық әдіс арқылы жемірілу процесінің жылдамдығы, жемірілу процесінде өнімдердің түзілу жылдамдығы және модифицирленген циклогексафосфаттардың қорғаныштық қабілеті қарастырылды.

Темір концентрациясы (1б-сур.) 1:2 және 1:3 қатынастарында апта бойы жоғарласа, 1:1 және 2:1 қатынастарында тәулік бойы төмендеді, бұл ертіндіге темір иондарының өтуі тоқтап, металл пластинкасында қорғаныштық қабат түзілуін көрсетеді, сондықтан бұл екі қатынаста 1:1 және 2:1 жоғары қорғаныштық қабілетті көрсетті. Темір концентрациясы (1а-сур.) бастапқы 16–18 тәулік аралығында 1:2 және 1:3 қатынастарында төмендеп, фосфор концентрациясының (2а-сур.) сәл жоғарлауы байқалады, бұл осы аралықта металл пластинкасында қорғаныш қабаттың түзілуін байқатады. Салыстырмалы түрде алғанда да қорғаныштық қабілеті жоғары (3-сур.).

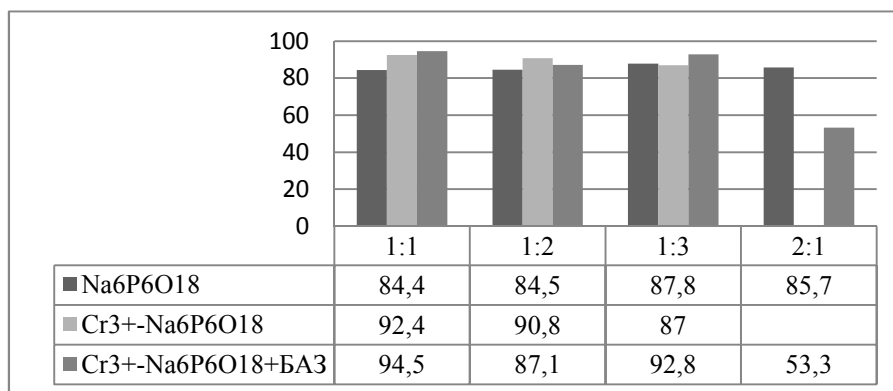
Фосфор концентрациясы 16-тәулікте (2б-сур.) 1:1 және 1:2; 1:3 қатынастарында жоғарлап, кейін төмендеді. Ал, 2:1 қатынасында бастапқы тәулікте төмендеп, кейін 18-тәулікте жоғарлауы байқалды. Фосфор концентрациясының төмендеуін оның коррозия үрдісін тоқтатып, кешенді қабат түзуімен түсіндіруге болады. Фосфор концентрациясы (2а-сур.) бастапқы 9-тәулікке дейін тоқтап, кейін барлық қатынастарда бірқалыпты жүре бастады. Модификатор және БАЗ (2в-сур.) қосылмағандықтан, фосфор концентрациясы тәулік бойы бірқалыпты, тек 10-тәулікте жоғарлауы байқалды және осы тәуліктен бастап темір концентрациясы төмендеді (1в-сур.). Салыстырмалы түрде орташа қорғаныштық қабілет 85,5 % көрсетті (3-сур.).



1-сурет. Cr³⁺-Na₆P₆O₁₈-БАЗ (а); Cr³⁺-Na₆P₆O₁₈ (б) және Na₆P₆O₁₈ (в) жүйесіндегі темір концентрациясы



2-сурет. Cr³⁺-Na₆P₆O₁₈-БАЗ (а); Cr³⁺-Na₆P₆O₁₈ (б) және Na₆P₆O₁₈ (в) жүйесіндегі фосфор концентрациясы



3-сурет. Циклогексафосфат жүйесіндегі салыстырмалы қорғаныштық қабілеттері, Z%

Синтезделген зат — натрий циклогексафосфаты инфрақызылспектроскопиялық және химиялық әдістермен дәлелденді және әдебиеттердегі берілген мәліметтермен, теориялық құрамымен сәйкес келеді. Коррозия жылдамдығын есептеу үшін МемСТ 9.506–87 гравиметриялық әдістің мәліметтері қолданылды және су құрамының талдауы жүргізілді. Қорғаныштық қабілетін есептеу нәтижелері бойынша қорғаныштық қабілеттері мына қатарда артады: модификаторы жоқ және БАЗ қолданылмаған жүйеде кейін модификатор және модификатор БАЗ қолданылған жүйеде. Бұл дегеніміз — модификатор және БАЗ қосу циклогексафосфат жүйесінде қорғаныштық қабілетін арттырады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Хаши И.П. Теория и практика фосфатирования металлов. — Л.: Химия, 1973. — 312 с.
- 2 Лопатухин В.С. Фосфатирование металлов. — М.: Машгиз, 1958. — С. 50–54.
- 3 Jose M. Rojo, Jose L. Mesa, Luis Lezama and Teofilo Rojo. Spectroscopic and magnetic properties of three $M(PO_3)_3$ ($M = Cr$ and Mo) metaphosphates // J. Mater. Chem. — 1997. — Vol. 7, No. 11. — P. 2243–2248.
- 4 Ключников Н.Г. Неорганический синтез. — М.: Просвещение, 1988. — 240 с.

К.Б.Келмұқанов, Г.Г.Вебер, Т.А.Шакиров, Н.В.Акатъев, А.Б.Ниязбекова

Исследование ингибирующей способности модифицированного циклогексафосфата ($Na_6P_6O_{18}$)

При исследовании процессов ингибирования коррозии стали марки СТ-3 модифицированным циклогексафосфатом подсчитаны скорость коррозионного процесса, степень защиты ингибитора в зависимости от природы иона (Cr^{3+} ; $P_6O_{18}^{6-}$), соотношения компонентов системы, применения ПАВ и произведены расчеты при их отсутствии. Доказано экспериментально, что наиболее эффективное воздействие оказывают влияние соотношения компонентов 1:1, природа аниона, а также присутствие ПАВ. Новый полученный ингибитор обладает высокими защитными свойствами.

Kelmukanov K.B., Veber G.G., Shakirov T.A., Akat'ev N.V., Niyazbekova A.B.

To investigate ability inhibition of modified cyclohexaphosphate ($Na_6P_6O_{18}$)

In the study of the processes of inhibiting corrosion of steel grade ST-3 modified cyclohexylacetate calculated rate of corrosion process, the degree of protection inhibitor depending on the nature of the ion (Cr^{3+} ; $P_6O_{18}^{6-}$), the ratio of components of the system, the application of surfactants and in their absence. It is experimentally proven that the most effective impact impact ratio of 1:1, the nature of the anion, as well as the presence of surfactants. Newly inhibitor has a high protective properties.

References

- 1 Haii I.P. *Theory and practice of phosphating of metals*, Leningrad: Khimiya, 1973, p. 312.
- 2 Lopatukhin V.S. *Phosphotyrosine metals*, Moscow: Mashgiz, 1958, p. 50–54.
- 3 Jose M. Rojo, Jose L. Mesa, Luis Lezama and Teofilo Rojo. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(11), p. 2243–2248.
- 4 Klyuchnikov N.G. *Inorganic synthesis*, Moscow: Prosveshchenie, 1988, p. 240.

Репозиторий Қарғу