

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



**ҚазҰТЗУ ХАБАРШЫСЫ** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ **ВЕСТНИК КазНУ**

**VESTNIK KazNRTU** \_\_\_\_\_

**№ 3 (133)**

УДК 546

**A. B. Niyazbekova, T. A. Shakirov**

(Zhangir khan West Kazakhstan agrarian-technology University, Uralsk, Kazakhstan.

E-mail: shakirov\_1985@mail.ru)

## INVESTIGATION OF THE INHIBITOR ABILITIES OF LINEAR AND CYCLIC PHOSPHATES IN THE PRESENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

**Abstract.** The inhibitory properties of linear and cyclic phosphates in the presence of surfactants were studied. The inhibitory ability of compounds with respect to ST-3 steel was studied. The rate of the corrosion process, degree of protection, depth indicator, inhibition coefficient for phosphates of various structures in the presence of surfactants, concentration and time of interaction of the system components are determined.

**Key words:** corrosion, inhibitor, phosphate, degree of protection, depth indicator.

**А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров**

(Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,

г.Уральск, Казахстан. E-mail: shakirov\_1985@mail.ru)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРНЫХ СПОСОБНОСТЕЙ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Аннотация:** Изучены ингибиторные свойства линейных и циклических фосфатов в присутствии поверхностно-активных веществ. Изучена ингибирующая способность соединений по отношению к стали СТ-3. Определены скорость коррозионного процесса, степень защиты, глубинный показатель, коэффициент торможения для фосфатов различной структуры в присутствии поверхностно-активных веществ, концентрации и времени взаимодействия компонентов системы.

**Ключевые слова:** коррозия, ингибитор, фосфаты, степень защиты, глубинный показатель.

### Введение

Коррозия влияет на все сферы жизни современного человека, сказывается на доходе, а также покушается на безопасность. Ведь все материалы, с которыми мы каждый день имеем дело, - водопроводы, дороги, мосты, автомобили, жилые здания, суда, подвергаются коррозионному процессу.

От эффективной и целенаправленной противокоррозионной защиты зависит надежность электронного оборудования, ядерных электростанций, авиационной техники и остальных важных и технически сложных объектов [1].

На данный момент один из основных методов борьбы с коррозией являются ингибиторы. Ингибиторы коррозии используются для создания стойких покрытий и химических соединений, связывающих кислород или другие ионы, служат в качестве добавок в композициях, для создания покрытий в циркулирующих водных системах, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в любых энергетических установках, их вводят в топлива, масла, смазки, строительные материалы [2,3]. Потребность в ингибиторах огромна, особенно в химической, электрохимической, нефтехимической, газовой промышленности, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах.

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды количественными методами прогнозирования показана ограниченная эффективность защиты металлов индивидуальными химическими соединениями, что резким образом ограничивает круг ранее известных ингибиторов. Поэтому все более актуальной становится разработка экологически безопасных, малотоксичных, многокомпонентных ингибиторов, полностью соответствующих санитарным нормам, не обладающих мутагенностью, и кумулятивными свойствами [4,5].

В настоящее время от научных работников требуется разработка и внедрение новейших конкурентоспособных технологий получения различных материалов на основе отечественного природного и техногенного сырья с использованием современных технических возможностей [6,7]. Анализ зарубежной и отечественной литературы показывает, что наибольший практический интерес представляют неорганические фосфорсодержащие соединения, благодаря разнообразию их структур, относительно низкой стоимости добычи и производства, легкостью транспортировки, переработки и хранения.

Такие соединения, как непосредственно, так и в составе различных композиций, широко применяются в качестве ингибиторов коррозии, в том числе в нефтедобывающей промышленности. В дальнейшем получение таких композиций планируется осуществлять преимущественно из сырья, добываемого или производимого на территории Республики Казахстан, ведь по запасам фосфоритов, не имеющих равных по качеству и мощности, Казахстан занимает второе место в мире, что приближит долю Казахстанского содержания производства практически к 100%.

В настоящее время вызывает интерес также способность ингибирования фосфатов в присутствии поверхностно-активных веществ и на сегодня имеются несколько гипотез, объясняющих отношения поверхностно-активных веществ с ингибиторами коррозии.

Существующие различные подходы к объяснению механизма действия ингибитора с одной стороны заключаются в действии адсорбированного вещества на изменении распределения заряда в двойном электрическом слое, в результате чего происходит замедление или ускорение одного из элементарных актов электрохимического растворения металла. Согласно другому подходу адсорбция ингибитора вызывает торможение электрохимической реакции вследствие блокирования активной поверхности металла. При полном или частичном покрытии поверхности и достаточно прочной адсорбции тормозящих частиц электрохимическое растворение металла прекращается и может начаться вновь лишь при частичном или полном освобождении этой поверхности от адсорбированных веществ [8,9,10].

### Методы исследования

Целью эксперимента является исследование ингибиторных способностей линейных и циклических фосфатов в присутствии поверхностно-активных веществ.

В настоящей работе объектами исследования являются одно-, двух- и трехзамещенные ортофосфаты натрия, двух- и четырехзамещенные дифосфаты натрия, а также циклотри- и циклогексафосфаты. В работе изучена ингибирующая способность соединений по отношению к стали СТЗ в присутствии поверхностно-активных веществ. В качестве поверхностно-активного вещества использовался лаурилсульфат натрия  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (0,01 моль/дм<sup>3</sup>). Концентрации фосфатов выбраны, соответственно, 0,01, 0,025 и 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Время испытания каждого образца 20 суток. Показания снимались соответственно через 1, 2, 3, 4, 5 и 10 суток.

Коррозионной средой является дистиллированная вода по ГОСТ 6709.

Образцами для исследования ингибирующего действия служат пластинки из стали марки СТЗ размерами 2х3х0,2 см.

Коррозионные испытания проводились по общепринятым гостированным методикам.

Коррозионная стойкость оценивалась в баллах по шкале коррозионной стойкости металлов и сплавов на основании значения глубинного показателя коррозии (по ГОСТ 5272-90).

В ходе оценки неопределенности измерений вычислялись среднеквадратичное отклонение, относительная погрешность, указана доверительная граница случайных отклонений.

### Результаты и обсуждение

В результате проведенного эксперимента получены следующие данные о скорости коррозионного процесса с использованием фосфатов в присутствии поверхностно-активных веществ (Таблица 1):

Таблица 1 – Результаты проведенных исследований

| Ингибитор + ПАВ                  | Кон-центрация, моль/дм <sup>3</sup> | pH   | Скорость коррозии, мг/м <sup>2</sup> ·час | Относительная погрешность, E% | Степень защиты, Z% | Коэффициент торможения, γ | Глубинный показатель, ·10 <sup>-3</sup> мм/год | Коррозионная стойкость, балл (по ГОСТ 5272-90) |
|----------------------------------|-------------------------------------|------|---|-------------------------------|--------------------|---------------------------|--|--|
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 0.01                                | 5,13 | 118,0 ± 3,5                               | 3.00                          | 17.38              | 1.21                      | 132.0  | 5  |
|                                  | 0.025                               | 4,97 | 121,0 ± 5,5                               | 4.55                          | 15.2               | 1.18                      | 135.0  | 5  |
|                                  | 0.05                                | 4,96 | 163,0 ± 13,3                              | 8.14                          | -                  | 0.88                      | 181.8  | 5  |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 0.01                                | 7,56 | 131,0 ± 12,3                              | 9.39                          | 8.61               | 1.09                      | 145.0  | 5  |
|                                  | 0.025                               | 7,69 | 71,0 ± 2,0                                | 2.81                          | 50.17              | 2.01                      | 79.3   | 4  |
|                                  | 0.05                                | 7,88 | 54,0 ± 2,7                                | 5.02                          | 62.44              | 2.66                      | 59.8   | 4  |
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 0.01                                | 9,57 | 129,0 ± 8,4                               | 6.50                          | 9.87               | 1.11                      | 143.0  | 5  |
|                                  | 0.025                               | 9,90 | 50,0 ± 2,3                                | 4.63                          | 64.91              | 2.85                      | 55.9   | 4  |
|                                  | 0.05                                | 9,98 | 107,0 ± 10,4                              | 9.74                          | 25.37              | 1.34                      | 118.8  | 5  |

## • Химико-металлургические науки

|   |       |      |                  |      |       |      |       |   |
|---|-------|------|------------------|------|-------|------|-------|---|
| $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 0.01  | 4,98 | $101,0 \pm 2,3$  | 2.36 | 29.61 | 1.42 | 112.0 | 5 |
|   | 0.025 | 5,03 | $148,0 \pm 7,3$  | 4.95 | -     | 0.97 | 164.4 | 5 |
|   | 0.05  | 4,79 | $197,0 \pm 3,9$  | 2.02 | -     | 0.73 | 219.0 | 5 |
| $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$           | 0.01  | 7,32 | $201,0 \pm 19,5$ | 9.73 | -     | 0.71 | 223.8 | 5 |
|   | 0.025 | 7,13 | $230,0 \pm 8,5$  | 3.71 | -     | 0.62 | 256.2 | 5 |
|   | 0.05  | 6,68 | $202,0 \pm 6,5$  | 3.25 | -     | 0.71 | 225.2 | 5 |
| $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$           | 0.01  | 7,76 | $156,0 \pm 12,2$ | 7.85 | -     | 0.91 | 174.2 | 5 |
|   | 0.025 | 8,48 | $153,0 \pm 15,2$ | 9.95 | -     | 0.93 | 170.4 | 5 |
|   | 0.05  | 8,50 | $116,0 \pm 3,8$  | 3.34 | 19.07 | 1.24 | 128.8 | 5 |
| $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$        | 0.01  | 6,79 | $197,0 \pm 9,3$  | 4.74 | -     | 0.73 | 219.1 | 5 |
|   | 0.025 | 6,82 | $171,0 \pm 7,6$  | 4.43 | -     | 0.83 | 190.6 | 5 |
|   | 0.05  | 5,87 | $207,0 \pm 5,0$  | 2.42 | -     | 0.69 | 230.4 | 5 |

Относительная погрешность эксперимента не превысила 10%.

Графически, зависимости коэффициента торможения от природы и концентрации фосфатов в присутствии поверхностно-активных веществ представлены ниже.

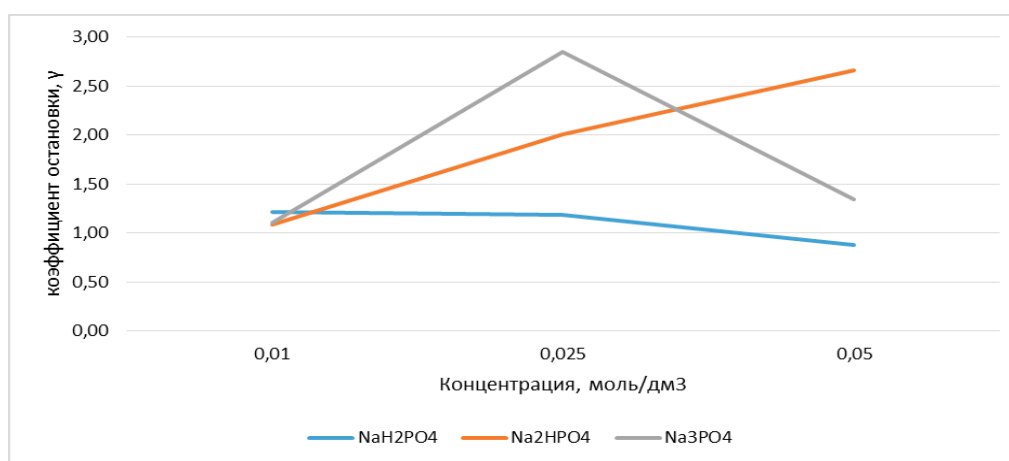


Диаграмма 1 – Зависимость коэффициента торможения коррозии стали СТ-3 от концентрации ортофосфатов

Как видно из приведенной зависимости (Диаграмма 1), с возрастанием числа замещенных атомов водорода в ортофосфорной кислоте, степень активности соединений как ингибиторов, возрастает. Известно, что ингибирующая способность чистых фосфатов повышается только до некоторой определенной концентрации, значение которой определяется природой фосфата. По её превышении, ингибирующая способность снижается. В целом, наибольшим защитным эффектом обладает  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  при концентрации 0,025 моль/дм<sup>3</sup>.

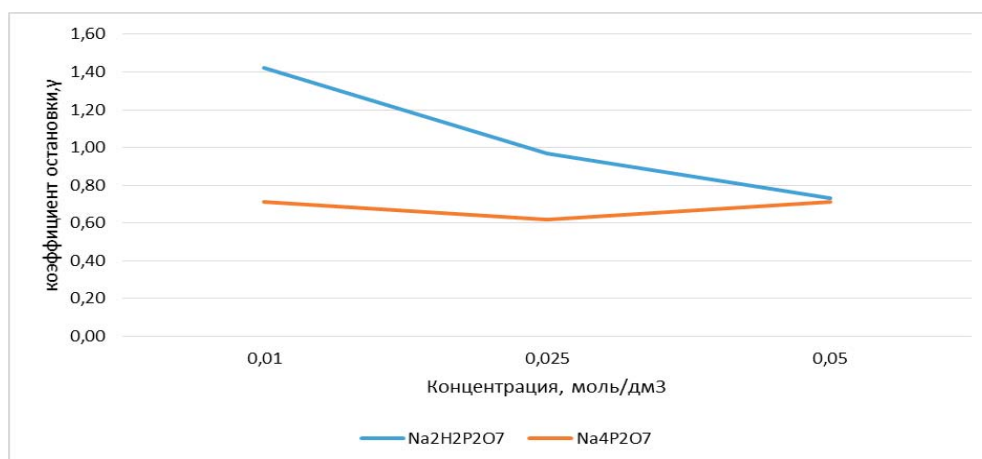


Диаграмма 2 – Зависимость коэффициента торможения коррозии стали СТ-3 от концентрации дифосфатов

Как видно из представленной зависимости (Диаграмма 2), ингибиторный эффект дифосфатов с увеличением концентрации снижается. Это связано с тем, что дифосфаты склонны к образованию относительно прочных, растворимых комплексных соединений, что смещает равновесие коррозионного процесса в сторону растворения металла [11,12].

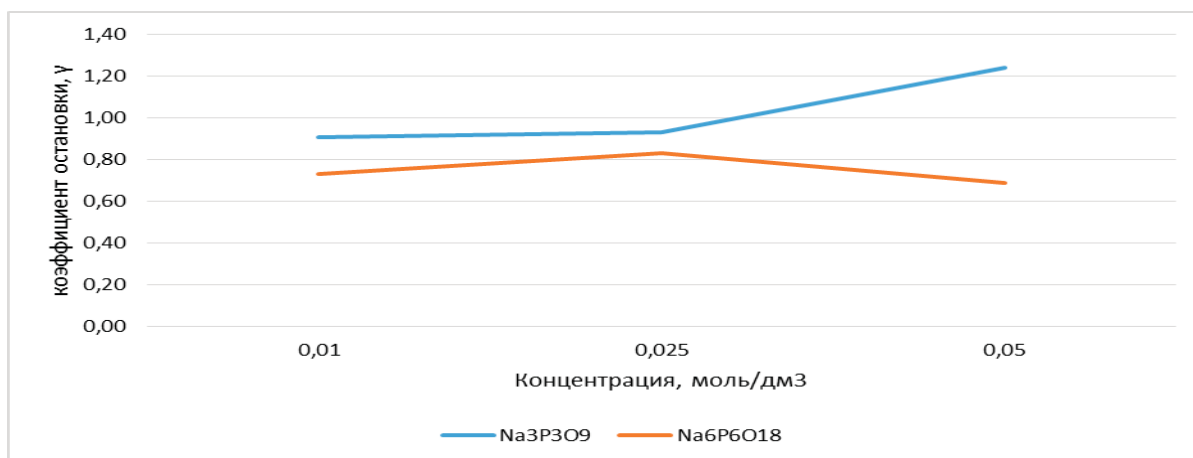


Диаграмма 3 – Зависимость коэффициента торможения коррозии стали СТ-3 от концентрации циклофосфатов

В системах с циклическими фосфатами (Диаграмма 3), зависимость защитного эффекта от концентрации практически аналогична дифосфатам. Здесь также наблюдается снижение ингибирующей активности с возрастанием концентрации активного компонента. Это связано с тем, что циклические фосфаты в относительно разбавленных водных растворах подвергаются гидролитическому расщеплению, основным и наиболее стабильным продуктом которого является дифосфат [13], а это снижает содержание в растворе исходного вещества. А, как было указано выше, дифосфаты имеют значительную склонность к образованию комплексов в растворах.

В итоге, наибольшей ингибирующей способностью обладают ортофосфаты, из которых наиболее эффективным является трехзамещенный ортофосфат натрия.

Ионы поверхностно-активного вещества формируют адсорбционный слой на поверхности металла (стали) в случае анионоактивного поверхностно-активного вещества за счет адсорбции отрицательно заряженных анионов RSOO<sup>-</sup> на положительно заряженной поверхности, анионоактивное поверхностно-активное вещество обладает большим защитным действием. Защитное действие додецилсульфата натрия достигает при концентрациях 0,025 и 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, максимальное защитное действие составляет 65%. По всей вероятности такое влияние объясняется природой функциональной группы поверхностно-активных веществ, т.к. сталь заряжена слабо положительно, а додецилсульфат натрия - анионоактивное поверхностно-активное вещество, поэтому образуется адсорбционная пленка на поверхности стали, которая защищает от дальнейшей коррозии [14,15].

Это объясняется тем, на металлической поверхности образуется адсорбционная пленка, которая существенно ограничивает площадь контакта поверхности с коррозионной агрессивной средой и служит весьма надежным барьером, препятствующим протеканию процессов саморастворения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н.П. Жук. «Курс теории коррозии и защиты металлов». УДК 620.193.197.(075.8) Изд., Москва, «Металлургия», 1976. – 8 с.
- [2] Г.Г. Улиг., Р.У. Ревин. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ./Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989.- Пер. Изд., США, 1985. - 456 с.
- [3] Брегман Дж.И. «Ингибиторы коррозии». – М.: Химия, 1966. – 312 с.
- [4] С.М. Решетников. «Ингибиторы кислотной коррозии металлов». –Л.: Химия, 1986 – 116 с.
- [5] Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. 1976. - 193 с.
- [6] Владимирская Т.Н., Чепелевецкий М.Л. Исследования комплексообразования в системах Fe<sup>3+</sup> - P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> - H<sub>2</sub>O и Fe<sup>3+</sup> - P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> - H<sub>2</sub>O / В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. – 1989. - 158-162 с.

[7] Niyazbekova A.B., Akatyev N.V., Sulekeshova G.K., Shakirov T.A. Chromatographic study of systems cyclotri-, cyclotetra- and cyclohexaphosphate with two and trivalent cations of p- and d-elements. Technology «MATERIALS OF THE VI INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE», Munich, Germany 2013

[8] Куанышева Г.С., Макашева Г.Р., Камалова Г., Ниязбекова А.Б. Комплексообразование солей некоторых d-элементов с дифосфат-анионом // Вестник КазГУ. – 1999. - №1 (13). – С.71-73.

[9] Куанышева Г.С., Даулеткалиева С.С. Экспериментальное и квантовохимическое изучение комплексов железа(III) с дифосфатом в растворе // Материалы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - 2011.- с.337-338.

[10] Niazbekova A., Akatyev N., Mukasheva M., Rakhova A. Quantum- chemical calculations of electronic structure of polyphosphate complexes of manganese, cobalt, copper and zinc // «European Science and Technology» Materials of the international research and practice conference, - Wiesbaden: Germany, 2012 -. P 82-85.

[11] Хохлачева, Н. М. Коррозия металлов и средства защиты от коррозии : учеб. пособие / Н.М. Хохлачева, Е.В. Ряховская, Т.Г. Романова. — М. : ИНФРА-М, 2016. — 118 с.

[12] Неверов, А. С. Коррозия и защита материалов: Учебное пособие / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.И. Цырлин. – М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 224 с.

[13] Черепашкин, С.Е. Методы коррозионных исследований: Учебное по-собие [Текст] / С.Е. Черепашкин, О.Р. Латыпов, В.В. Кравцов. – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – 86 с.

[14] Латыпов, О.Р. Защита нефтегазового оборудования от коррозии методом поляризации [Текст] / О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай, В.Н. Рябухина / Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. – № 3 (101). – С. 155-164.

[15] Латыпов, О.Р. Снижение коррозионной активности промышленной среды [Текст] / О.Р. Латыпов, С.Е. Черепашкин, Е.В. Боев // сборник научных трудов: SWorld. – Выпуск 4 (37). Том 6. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2014. – С. 84-86.

Ниязбекова А.Б., Шакиров Т.А.

**Беттік активті заттардың қатысуымен сызықтық және циклдық фосфаттардың ингибиторлық қабілеттерін зерттеу**

**Резюме.** Беттік-активті заттардың қатысуымен сызықты және циклдық фосфаттардың ингибиторлық қасиеттері зерттелген. СТ-3 болатқа қатысты қосылыстардың ингибиторлық қасиеттері зерттелді. Беттік активті заттардың қатысуымен, концентрация және жүйе компоненттердің өзара іс-қимыл уақытына байланысты құрылымы әртүрлі фосфаттар үшін коррозиялық процестің жылдамдығы, қорғау дәрежесі, тереңдік көрсеткіші, тежелу коэффициенті анықталған.

**Кілт сөздер:** коррозия, ингибитор, фосфаттар, қорғау дәрежесі, тереңдік көрсеткіші

Niyazbekova A. B., Shakirov T. A.

**Investigation of the effect of surfactants on the inhibitory properties of linear and cyclic phosphates**

**Summary.** The inhibitory properties of linear and cyclic phosphates in the presence of surfactants were studied. The inhibitory ability of compounds with respect to ST-3 steel was studied. The rate of the corrosion process, degree of protection, depth indicator, inhibition coefficient for phosphates of various structures in the presence of surfactants, concentration and time of interaction of the system components are determined.

**Key words:** corrosion, inhibitor, phosphate, degree of protection, depth indicator.

ӘОЖ 631.893

<sup>1</sup>S.D. Arystanova, <sup>2</sup>G.A. Bekbulatova, <sup>1</sup>G.S. Poshaeva, <sup>1</sup>A.E. Sabit

(<sup>1</sup>M.Auezov South Kazakhstan State university, Shymkent, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Regional social-innovation university, Shymkent, Kazakhstan, *Jasiko2008@mail.ru*)

## THE CURRENT TECHNOLOGICAL STATE OF PROCESSING PHOSPHATE SLUDGE

**Abstract.** Currently, one of the urgent problems of waste management is the development of science and technology. In recent years, the waste of raw materials left in the country's plants and previously abandoned waste has created a serious environmental problem, and now it is being processed. In this connection, this article presents the process of forming a modern phosphorous industry of the chemical industry on the basis of complex processing of industrial wastes through the organization of mineral raw materials and interrelated technological processes, taking into account the achievements of science and technology in the country of the planned strategy of industrial and innovative development.

**Key words:** phosphorus, calcium, ecology, phosphorus sludge, calcium ferrite, atmosphere.