

Ф. Ф. Можейко, чл.-кор. НАН Беларуси; Т. Н. Поткина, канд. хим. наук;  
И. И. Гончарик, канд. техн. наук (ИОНХ НАН Беларуси)

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНДИРОВАННЫХ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

The selection of metallic surface inhibitors corrosion in salt solutions, particular carbon steel, in standard solution of sodium chloride 5% concentration and in suspended fertilizers has been carried out. The influence of the most effective corrosion inhibitors on the suspended liquid complex fertilizers stability, structural-rheological properties has been studied. It is shown that the use of corrosion inhibitors in the suspended liquid complex fertilizers preparation have a positive effect on their physico-chemical properties: stability and fluidity rises, and the exfoliation rate of suspended fertilizers decreases with their storage and transport.

**Введение.** Ранее было показано [1, 2], что в качестве ингибиторов коррозии при производстве суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) наиболее перспективными в использовании является мочеви́на (исходный компонент для получения СЖКУ), силикат натрия, или жидкое стекло, применяющийся при производстве фосфоритной муки в качестве реагента-депрессора, фосфатный шлам, представленный фосфатом цинка и железа, фосфаты натрия и аммония, роданид натрия (табл. 1).

**Основная часть.** Нами изучено влияние наиболее эффективных ингибиторов коррозии на устойчивость, структурно-реологические свойства СЖКУ. Для исследований были приготовлены суспендированные удобрения на основе Мстиславльского месторождения фосфоритной муки, сульфата аммония, аммофоса, сульфата калия, содержащие различные количества ингибитора и 4% бентонитовой глины. Опыты по изучению устойчивости суспендированных удобрений сводились к прямым измерениям скорости оседания частиц по верхней границе суспензии или к определению кинетики уплотнения объема осадка. Полученные суспензии помещали в градуированные цилиндры и наблюдали за их расслаиванием во времени. За меру устойчивости принимали отношение выделившейся жидкой фазы ко всему объему первоначально введенной суспензии,

выраженное в процентах [3]. Структурно-реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ-2 в системе «цилиндр – цилиндр» при скорости деформации в интервале от 3 до 1312 см<sup>-1</sup>. По результатам измерений для каждого градиента скорости ( $D$ ) по стандартным методикам [3, 4] рассчитывали напряжение сдвига ( $\tau_r$ ) и эффективную вязкость ( $\eta$ ).

В табл. 2 представлены результаты исследований по влиянию ингибиторов коррозии на устойчивость суспендированных удобрений состава 10:6:11 на основе фосмуки, сульфата аммония, аммофоса, сульфата калия. Как видим, суспензия без ингибиторов за 1 и 5 сут выстаивания расслаивается на 8,6 и 20% соответственно. При введении в данную систему фосфатного шлама в количестве 0,2, 0,5 и 1% ее устойчивость повышается в 2 раза. Так, за первые сутки количество осветленного слоя составляет около 4% против 8,6% без добавки. При повышении концентрации фосфатного шлама устойчивость системы еще больше увеличивается, степень расслаивания составляет только 2%.

За 5 сут наблюдается та же зависимость увеличения стабильности суспензии с повышением концентрации шлама. Так, если при содержании его 0,2% от твердой фазы расслоение составило 14,9%, то при 3%-ной концентрации – только 8% против 20% без ингибитора.

Таблица 1

**Влияние концентрации ингибиторов на химическую стойкость стали ст. 3 в 5%-ном растворе хлорида натрия**

Ингибитор	Концентрация, %	рН	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·сут					средняя	Проницаемость, мм/год	Балл
			Сутки							
			8	15	8–15	22	15–22			
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,05	9,3	4,76	3,07	1,14	2,46	1,16	2,51	0,11	6
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,25	10,4	2,64	1,93	1,11	1,76	1,40	1,77	0,08	5
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0	11,9	1,08	0,92	0,73	0,95	1,02	0,94	0,043	5
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	5,9	0,3	0,15	0,27	0,24	0,42	0,22	0,01	3
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,0	10,5	0,71	0,60	0,51	0,46	0,21	0,50	0,02	4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1,0	5,7	3,01	1,96	1,05	2,47	3,46	2,39	0,12	6
Мочевина	2,5	6,3	1,15	1,12	1,01	0,96	0,92	1,03	0,045	5

**Зависимость степени осветления и реологических характеристик СЖКУ  
состава 10:6:11 на основе фосмуки (Мстиславль), сульфата аммония,  
аммофоса, сульфата калия от добавок ингибиторов коррозии (4% бентонитовой глины)**

Добавка ингибитора, мас. %	Степень осветления, мас. %			рН	$\eta_{\max}$ , Па·с	$\eta_{\min}$ , Па·с	$P_{k2}$ , Па
	1 сут	2 сут	5 сут				
–	8,6	16,7	20,0	5,27	4,00	0,52	105
Фосфатный шлам							
0,2	4,3	10,6	14,9	5,52	4,22	0,43	70
0,5	3,8	7,5	13,2	5,01	4,52	0,43	80
1,0	4,0	7,0	12,0	5,28	4,40	0,39	122
3,0	2,0	6,0	8,0	4,72	4,58	0,46	140
Фосфат натрия							
0,2	4,3	9,6	17,0	5,22	3,90	0,35	95
0,5	4,2	9,4	17,0	5,36	3,50	0,33	82
1,0	3,8	7,7	15,4	5,49	4,10	0,23	67
3,0	4,8	10,6	19,2	6,62	3,70	0,18	68
Фосфат аммония							
0,2	6,0	8,3	10,0	4,62	3,20	0,29	72
0,5	7,4	12,7	16,7	4,97	3,57	0,20	92
1,0	8,0	14,1	17,0	5,01	3,20	0,30	93
3,0	3,8	7,4	13,4	5,47	3,10	0,32	91
Роданид натрия							
0,2	6,1	8,5	15,3	4,76	4,10	0,36	72
0,5	7,7	11,6	15,6	4,74	3,20	0,30	92
1,0	7,7	9,4	11,8	4,70	–	–	–
3,0	3,8	7,4	15,4	4,68	3,20	0,29	72

При использовании в качестве ингибитора коррозии фосфата натрия однородность и устойчивость системы также повышается, особенно за первые двое суток. Через 5 сут выдерживания суспензий, модифицированных фосфатом натрия, их устойчивость выше, чем контрольного опыта, но ниже, чем с фосфатным шламом.

Аналогичные результаты получены при добавлении в систему в качестве ингибитора фосфата аммония и роданида натрия.

При введении указанных ингибиторов коррозии в СЖКУ состава 9,6:5,6:11,3 на основе фосфоритной муки, сульфата аммония и сульфата калия (т. е. без аммофоса), содержащих 3% стабилизатора, выявлены практи-

чески те же закономерности, хотя расслаиваемость системы несколько выше (табл. 3). Так, при использовании фосфата натрия в количестве 0,13% в течение 1 и 5 сут количество выделившейся жидкой фазы составило 8,5, 25% против 6,5 и 19,6% без добавки соответственно.

Для суспензий состава 10:10,7:8,8, приготовленных на основе мочевины, аммофоса, хлорида калия и фосфоритной муки, введение ингибитора в виде фосфатного шлама резко уменьшает их стабильность. При введении его в количестве 2 и 4% расслаивание системы за 1 сут составило 11,4 и 9,4%, тогда как без них – 5,4%. После 6 сут наблюдения этот показатель достиг 17,2, 11,4 и 6,8% (табл. 4).

Таблица 3

**Влияние различных ингибиторов коррозии на устойчивость  
и реологические свойства СЖКУ состава 9,6:5,6:11,3  
на основе фосфоритной муки (Мстиславль),  
сульфата аммония и сульфата калия (3% бентонитовой глины)**

Ингибитор	Добавка ингибитора, мас. %	Степень осветления, мас. %			рН	$\eta_{\max}$ , Па·с	$\eta_{\min}$ , Па·с	$P_{k2}$ , Па
		1 сут	2 сут	5 сут				
–	–	6,5	13,4	19,6	4,59	62,70	1,18	208
Фосфатный шлам	5,00	5,4	9,8	16,7	5,06	21,25	1,38	162
Фосфат натрия	0,13	8,5	17,1	25,0	5,11	15,42	0,88	110
Фосфат натрия + + сода	0,13 0,50	7,3	14,8	22,0	5,38	14,60	0,32	58

Влияние добавок фосфатного шлама на устойчивость и реологические свойства СЖКУ состава 10:10,7:8,8 на основе фосфоритной муки, мочевины, аммофоса, хлорида калия

Добавка фосфатного шлама, мас. %	Степень осветления, мас. %				$\eta_{\max}$ , Па·с	$\eta_{\min}$ , Па·с	$P_{k2}$ , Па
	1 сут	2 сут	3 сут	6 сут			
—	5,4	6,8	6,8	6,8	7,80	0,25	68
1	15,7	20,0	20,0	20,0	5,27	0,20	48
2	11,4	14,3	17,1	17,2	4,30	0,17	44
3	11,1	13,9	13,9	13,9	5,98	0,29	51
4	9,4	11,4	11,4	11,4	7,25	0,60	65

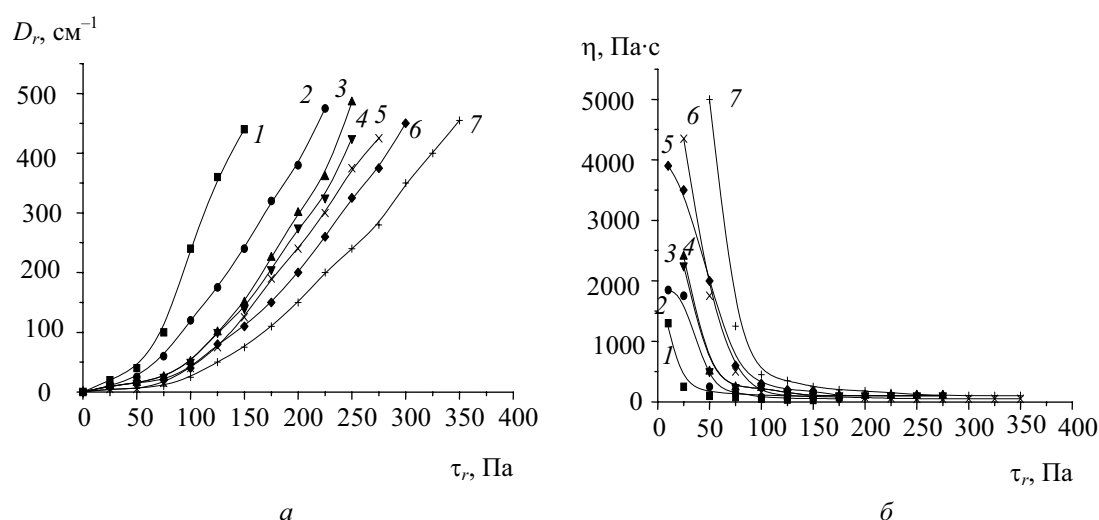


Рис. 1. Зависимость реологических кривых течения ( $D_r$ ) (а) и эффективной вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau_r$ ) (б) для суспендированных удобрений в присутствии различных ингибиторов коррозии:

1–4 – суспензия, модифицированная  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; 5 – исходная;  
6, 7 – модифицированная фосфатным шламом. Концентрация ингибиторов, мас. %:  
1, 7 – 3; 2, 6 – 1; 3 – 0,5; 4 – 0,2

При изучении влияния ингибиторов коррозии на структурно-реологические свойства суспендированных удобрений установлено, что они зависят как от природы антикоррозионной добавки, так и от ее концентрации. Полученные данные представлены на рис. 1, на котором видно, что эти составы являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям. На этих кривых четко фиксируется начальный прямолинейный участок. При достижении напряжения сдвига, называемым предельным статическим напряжением сдвига  $P_{k1}$  система начинает разрушаться и зависимость  $D_r = f(\tau_r)$  становится нелинейной. Ему соответствует наибольшая вязкость  $\eta_{\max}$ . При определенном напряжении сдвига, называемом динамическим напряжением сдвига ( $P_{k2}$ ), структура системы полностью разрушается, ему соответствует наименьшая вязкость  $\eta_{\min}$ .

На основании проведенных исследований установлено, что при небольших добавках фосфатного шлама (0,2, 0,5, 1%) структурно-реологические свойства изменяются незначительно, тогда как при более высокой концентрации (3%) прочность структуры повышается, о чем свидетельствует увеличение значе-

ний реологических характеристик (рис. 1, табл. 2). Так, если при концентрациях антикоррозионной добавки равной 0,2 и 3%  $\eta_{\max}$  и  $P_{k2}$  равны 4,22, 4,58 Па·с и 70, 140 Па соответственно, то без них – только 4 Па·с и 105 Па. При введении в систему фосфата натрия структурно-реологические характеристики уменьшаются, что свидетельствует о разжижении суспензии с ростом концентрации данного ингибитора. Например, при содержании добавки 1 и 3% значение  $P_{k2}$  понижается до 67 и 68 Па против 105 Па без нее.

Использование фосфата аммония и роданида натрия также приводит к понижению структурированности удобрений по сравнению с исходным раствором без ингибитора.

При изучении структурно-реологических свойств суспендированных удобрений состава 10:10,7:8,8 на основе мочевины, фосмуки, хлорида калия, аммофоса было установлено, что введение в их состав небольших количеств (1 и 2%) фосфатного шлама также приводит к уменьшению структурообразования данной системы и значения  $\eta_{\max}$  и  $P_{k2}$  равны 5,27, 4,30 Па·с и 48, 44 Па против 7,8 Па·с и 61 Па без них. При концентрациях фосфатного шлама 3 и 4% эти

значения несколько выше, чем при концентрациях 1 и 2%, но все равно меньше, чем для исходного образца (табл. 4).

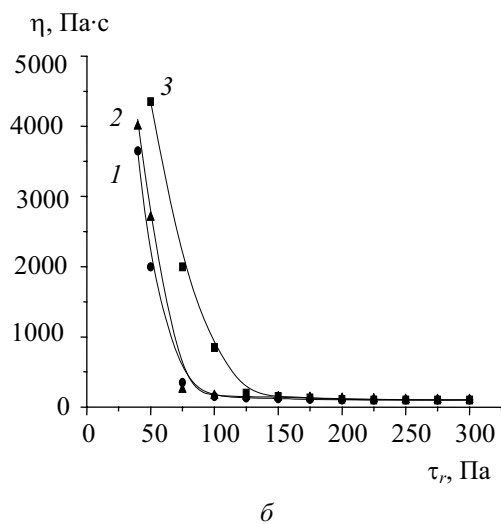
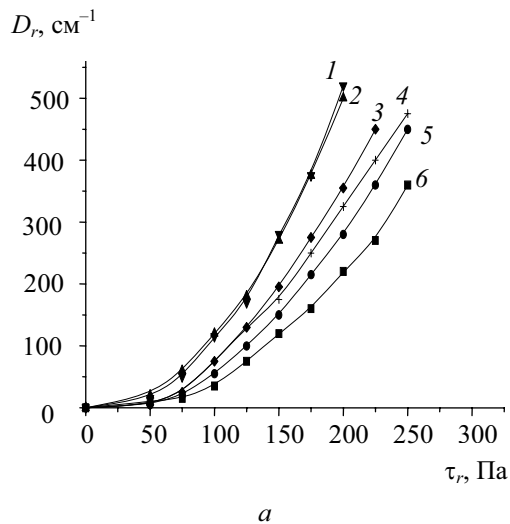


Рис. 2. Зависимость реологических кривых течения ( $D_r$ ) и эффективной вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau_r$ ) для суспендированных удобрений состава 10:6:11 в присутствии различных ингибиторов коррозии: 1, 3, 4 –  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ; 2, 5 –  $\text{NaCSN}$ ; 6 – исходный продукт. Концентрация ингибиторов, мас. %: 1, 5 – 0,2; 3 – 0,5; 2, 4 – 3; 6 – 0

На рис. 2 представлены зависимости эффективной вязкости, рассчитанной из реограмм течения, от напряжения сдвига для суспензий, содержащих фосфатный шлам, фосфат натрия и аммония, роданида натрия. Представленные кривые  $\eta = f(\tau_r)$  также свидетельствуют о том, что изученные суспензии относятся к неньютоновским жидкостям, так как для них характерно уменьшение вязкости с ростом действующего напряжения сдвига. Как видим, в присутствии добавок ингибиторов уменьшается как начальная, так и конечная вязкости по сравнению с исходными образцами, не содержащими антикоррозионные добавки. Величина pH в исследуемых СЖКУ в присутствии ингибиторов изменяется незначительно.

**Закключение.** Таким образом, проведенные исследования показали, что введение добавок ингибиторов коррозии существенно уменьшает статический и динамический пределы текучести, начальную и конечную пластическую вязкость суспендированных жидких комплексных удобрений. При этом повышается стабильность и текучесть, а также уменьшается скорость расслоения суспендированных удобрений при их хранении и транспортировке, что создает лучшие условия для равномерного внесения в почву.

#### Литература

1. Можейко, Ф. Ф. Влияние ингибиторов на коррозионную стойкость углеродистой стали в суспендированных жидких комплексных удобрениях / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Хим. пром-сть. – 2008. – № 4. – С. 193–199.
2. Получение суспендированных жидких комплексных удобрений, включающих фосфоритную муку / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2007. – № 1. – С. 53.
3. Овчинников, П. В. Реология тиксотропных систем / П. В. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. – Киев: Наукова думка. – 1972. – 120 с.
4. Бибик, Е. Е. Технология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. – Л.: ЛГУ. – 1981. – 203 с.