

УДК 620.197.3

Раскрытие химической автоконденсации и растворения диоксида кремния в охлаждающих жидкостях двигателя: применение в технологии органических присадок для автомобильных охлаждающих жидкостей (ОАТ)

Г. Скордалу,¹ С. Клерик,² Г. Буйтаерт,² И. Верлент,² С. Ливенс² и К.Д. Демадис^{1*}

¹*Лаборатория разработки, выращивания и проектирования кристаллов, Химический факультет, Университет Крита, Кампус Вутес, Ираклион, Крит, GR-71003, Греция*

²*Arteco NV, B-9051 Синт-Денийс-Вестрем, Бельгия*

**E-mail: demadis@uoc.gr*

Аннотация

Охлаждающие жидкости двигателя представляют собой смеси воды и гликолей (чаще всего моноэтиленгликоля, МЭГ), содержащие ингибиторы коррозии материалов системы. В настоящее время органические ингибиторы обычно используются в сочетании с неорганическими ингибиторами, такими как силикаты. Чтобы эффективно создать такую охлаждающую жидкость для двигателя, крайне важно понять поведение силиката в «полуводной» среде. Поликонденсация силиката была тщательно изучена в водных растворах, а также основных факторах, влияющих на ее водный химический состав, четко контролируемых (т.е. pH, температура, концентрация и т.д.). В этой статье тщательно изучена химия поликонденсации силиката в различных частях смеси МЭГ/вода и исследовано влияние нескольких экспериментальных параметров, таких как рабочий pH, время конденсации и соотношение МЭГ:вода. Присутствие МЭГ в смесях МЭГ/вода обеспечивает автоконденсацию силиката с образованием аморфного кремнезема при всех изученных значениях pH. Конденсация силиката начинается в течение 10 мин после регулирования pH и происходит быстрее с введением МЭГ. Самые низкие уровни активного силиката наблюдались в пределах pH от 8,0 до 8,5 (наиболее распространенный pH для охлаждающих жидкостей двигателя). Поведение силиката также изучалось в обычных охлаждающих жидкостях (которые, кроме МЭГ, содержат органические ингибиторы коррозии). В обоих случаях конденсация значительно усиливается. Температурно-зависимое растворение частиц аморфного кремнезема было изучено в выбранных смесях МЭГ/вода и было обнаружено, что оно незначительно при температуре окружающей среды независимо от соотношения МЭГ:вода, тогда как оно существенно при 90°C в чистой воде. Определение химического состава силикатов в матрицах охлаждающих жидкостей будет ценной информацией для разработки более эффективных составов охлаждающих жидкостей для двигателей.

Ключевые слова: силикат, охлаждающая жидкость двигателя, моноэтиленгликоль, МЭГ, поликонденсация, ингибитор коррозии.

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.; После доработки 25.12.2023 г.; Принята к публикации 28.01.2024

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-1-22](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-1-22)

Введение

Кремнийсодержащие соединения являются важной составляющей природных силикатных минералов, которых много в земной коре. Они состоят в основном из кремния и кислорода, часто в сочетании с ионами металлов [1]. С другой стороны, многие из этих соединений производятся промышленностью и имеют прямое коммерческое применение, например, в глинах, стеклянной посуде, строительных камнях, а диоксид кремния встречается в составе силиконов [2]. Кремний также перерабатывается микроорганизмами, такими как диатомеи, радиолярии и кремнистые губки, которые используют биогенный кремнезем в качестве конструкционного материала для своих скелетов [3], а для некоторых растений кремний является важнейшим микроэлементом, необходимым для их роста [4].

Несмотря на использование кремния природой, одним из важных применений силикатов является их использование в качестве ингибиторов коррозии (ИК) в охлаждающих жидкостях двигателей [5]. Антифризы, состоящие из моноэтиленгликоля (МЭГ) и воды, обычно используются для охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Основная задача охлаждающей жидкости – отводить тепло от горячих деталей двигателя и передавать его в окружающую среду. Поскольку вода является лучшим теплоносителем, она часто является основным компонентом охлаждающей жидкости. МЭГ добавляется для повышения температуры кипения жидкости, чтобы избежать нежелательных последствий из-за перегрева двигателя. В то же время температура замерзания снижается, что защищает двигатель от любого повреждения из-за замерзания при слишком низкой температуре окружающей среды. Неудивительно, что осаждение отложений накипи обычно происходит в основном из-за присутствия ионов металлов в результате использования жесткой воды для разбавления. Кроме того, коррозионные отложения могут образовываться из-за использования агрессивных вод. Прилипание этих отложений к критическим поверхностям системы охлаждения ухудшает теплопередающую способность системы и может представлять большие проблемы при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания [6].

Следовательно, добавление ИК является необходимостью. В обычных охлаждающих жидкостях в качестве неорганических ИК используются фосфаты, силикаты, бораты и нитриты. Различные комбинации этих ингибиторов можно использовать для обеспечения желаемой защиты от мультиметаллической коррозии путем формирования защитных слоев на критических поверхностях системы охлаждения, которые изолируют охлаждающую жидкость от возможного появления ионов металлов [6]. Существенным недостатком этого вида защиты от

коррозии является относительно небольшой срок службы. Для решения этой проблемы неорганические ИК комбинируют с карбоновыми кислотами с более длинной цепью (технология органических добавок, ОАТ). Присутствие ингибиторов ОАТ обеспечивает защиту от коррозии с длительным сроком службы за счет создания тонкого молекулярного слоя в местах коррозии, предотвращающего коррозию [7–11].

Алюминиевые сплавы широко используются в системах теплообмена. Известно, что силикаты будучи одними из наиболее эффективных ИК для сплавов Al, образуют на их поверхности защитный слой [12–14]. Тем не менее, если процесс не контролируется тщательно, могут образоваться толстые слои отложений, препятствующие необходимой передаче тепла. Хуже того, осадки силиката в объеме охлаждающей жидкости могут засорить узкие каналы в системах охлаждения, что в конечном итоге приведет к перегреву и выходу двигателя из строя. Точная настройка этого процесса осаждения требует понимания химии конденсации силиката в МЭГ или системах теплоносителя, а также факторов, которые либо усиливают, либо препятствуют конденсации силиката. Недостаток данных по химии силикатов в неводных матрицах (с акцентом на МЭГ-содержащие системы) побудил нас начать систематическое исследование конденсации силиката и растворения аморфного кремнезема в этих системах. При планировании эксперимента были учтены следующие вопросы:

- (а) Поскольку МЭГ повсеместно является основным компонентом незамерзающей жидкости, необходимо определить его роль в процессе конденсации силиката.
- (б) рН типичной охлаждающей жидкости двигателя находится в диапазоне от 7,5 до 9,0, при этом силикат, как известно (по крайней мере, на основании данных в чистой воде), быстро полимеризуется с образованием осадков и отложений аморфного кремнезема. Чрезмерное образование и отложение накипи приведет к снижению теплопередающей способности системы охлаждения.
- (в) Рабочие температуры двигателей внутреннего сгорания находятся в диапазоне 60–130°C.

Обоснование этого исследования

Силикаты использовались в качестве ингибиторов коррозии в различных металлургических процессах в водных системах [15–23]. Эффективность ингибиторов на основе силиката в основном зависит от образования осадков, действующих как физический барьер для коррозии. Силикатные добавки, если они не стабилизированы должным образом, могут подвергнуться полимеризации и вызвать нежелательное накипь/засорение из-за толстых слоев накипи, которые затрудняют теплопередачу. Следовательно, чтобы силикаты действовали как эффективные ингибиторы коррозии, они должны находиться в «активной» форме в растворе, а не инактивироваться в поверхностном отложении, образовавшемся в результате неконтролируемой полимеризации силиката.

Экспериментальная часть

Терминология кремнезема

Используемая здесь терминология «молибдат-реакционноспособный диоксид кремния» относится к разновидностям “Si”, которые реагируют на кремний-комолибдатный тест (см. ниже). Эти разновидности “Si” состоят из монокремниевой кислоты (основной продукт, ~90%) и дикремниевой кислоты (второстепенный продукт, ~10%) [24, 25]. Здесь кремнезем, реагирующий с молибдатом, также называется «растворимым силикатом» или «активным силикатом».

Инструментарий

Определения активного силиката проводили на спектрофотометре НАСН 1900 фирмы Nash Co., Лавленд, Колорадо, США. СЭМ-изображения и данные ЭДС были собраны на сканирующем электронном микроскопе LEO VP-35 FEM в Университете Крита. Предпочтительный pH регулировали с помощью измерителя Ph/mВ/температуры PHS-3BW от Tsingtao Toky Instruments Co. Ltd с электродом типа SenTix 22 (pH 0–14/0–80°C) от компании WTW.

Реагенты и материалы

Все химикаты были получены из коммерческих источников и использовались в том виде, в котором они были получены, без дополнительной очистки. Силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, молибдат аммония $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) были получены от EM Science (Merck). Оксид кремния (IV), 50% в H_2O , коллоидная дисперсия (частицы 0,02 мкм) – от Alfa Aesar. Бисульфит натрия (NaHSO_3) был от Sigma-Aldrich, безводный сульфит натрия (Na_2SO_3) был от FlukaGarantie и 4-амино-3-гидрокси нафталин-1-сульфоновая кислота была от Fluorochem. Гидроксид натрия (NaOH) был от Merck, соляная кислота 37% – от Riedel de Haen. Для всех исследований использовалась собственная деионизированная (ДИ) вода с электропроводностью 0,05 мкСм/см. Эту воду проверили на наличие растворимого кремнезема, и было обнаружено, что оно содержит незначительное количество. МЭГ был поставлен компанией Arteco NV. Во всех приготовлениях растворов и рабочих экспериментах использовалась ПЭТ-тара (вместо стекла) для исключения выщелачивания силиката.

Приготовление раствора

Маточный раствор силиката натрия на водной основе. Этот исходный раствор силиката натрия был приготовлен путем растворения 4,4137 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл деионизированной воды. Раствор перемешивали в течение ночи, чтобы обеспечить полное растворение силиката. Конечная концентрация силикатов составила 5000 млн⁻¹ (выражено как “млн⁻¹ SiO_2 ”, 83,33 мМ).

Дисперсия исходного раствора коллоидных наночастиц кремнезема. Этот

исходный раствор готовили путем смешивания 0,200 г коллоидной дисперсии оксида кремния (IV) в 10 мл деионизированной воды. Раствор перемешивали в течение нескольких часов для обеспечения гомогенности. Конечная концентрация наночастиц кремнезема составила 10000 млн^{-1} (выраженная как “ $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$ ”).

Маточный раствор силиката натрия на основе МЭГ. Рабочий раствор чистого МЭГ готовили растворением 0,0883 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл МЭГ. Раствор перемешивали в течение нескольких часов для обеспечения полного растворения. Конечная концентрация силиката составляла 500 млн^{-1} силиката (выраженного как « $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$ », или 8,33 мМ).

Маточные растворы МЭГ/вода. Путем смешивания различных количеств МЭГ и воды были приготовлены десять рабочих растворов с различным объемным соотношением МЭГ:вода в диапазоне от 90:10 до 0:100 (чистый водный раствор). Например, чтобы приготовить 50 мл раствора 90:10 раствор МЭГ:вода, 45 мл МЭГ смешивали с 5 мл деионизированной воды. Растворы перемешивали в течение нескольких минут для обеспечения гомогенности.

Состав охлаждающей жидкости. В ходе экспериментов использовался базовый состав охлаждающей жидкости, но без каких-либо добавок ингибиторов накипи, которые иногда присутствуют в концентратах охлаждающей жидкости. Основным компонентом концентратов теплоносителя является МЭГ (93%). Состав также содержит карбоновые кислоты с длинной цепью (3%), остальная часть представляет собой концентрированный КОН (50%), используемый для измерения, регулировки pH и вода. Значение pH этого состава охлаждающей жидкости составляет ~8,5.

Реагентные растворы для силикомолибдатного (молибденового синего) метода. Для спектрофотометрического обнаружения силикомолибдатов были приготовлены следующие растворы:

- (а) Раствор молибдата аммония (хранящийся в холодильнике) готовили растворением 10 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл деионизированной воды, к которой предварительно было добавлено ~2,5 г твердого NaOH добавляют при перемешивании с последующим доведением pH до 7,7–7,8, чтобы избежать осаждения молибдата аммония.
- (б) Исходный раствор соляной кислоты 1:1 (хранился в холодильнике) был приготовлен путем смешивания равных количеств концентрированной HCl (37% мас./об.) и деионизированной воды.
- (в) Раствор щавелевой кислоты готовили растворением 8,75 г твердой гидратированной щавелевой кислоты в 100 мл деионизированной воды.
- (г) Исходный раствор восстановителя (хранящийся в темной ПЭТ-бутылке и в холодильнике) был приготовлен путем смешивания двух растворов (I и II), приготовленных следующим образом: с окончательным добавлением воды до конечного объема 100 мл:
 - (I) растворяя 0,25 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновой кислоты и 0,5 г сульфита натрия в 25 мл деионизированной воды и
 - (II) растворяя 15 г бисульфит натрия в 70 мл деионизированной воды.

Протокол силикатной конденсации

В ПЭТ-контейнер загружали 50 мл определенной смеси МЭГ/вода, к которой добавляли 5 мл исходного раствора силиката натрия (приготовленного выше). Конечная концентрация силиката в каждом рабочем растворе составляла 500 млн^{-1} силиката (выраженная в “ $\text{млн}^{-1} \text{ SiO}_2$ ”, 8,33 мМ). Для рабочего раствора чистого МЭГ в пластиковый контейнер загружали раствор МЭГ/силикат (500 млн^{-1}), приготовленный, как указано выше. Исходный pH составлял 11,8–12,0. Впоследствии pH снижали до желаемого значения [7,50, 8,00, 8,50, 9,00 или $9,50(\pm 0,1)$] добавлением HCl (раствор NaOH использовался для незначительной корректировки pH с незначительным изменением объема). Затем контейнер накрыли пластиковой мембраной, чтобы избежать попадания CO_2 , и отставили в сторону. Отбор проб (с помощью пипетки Гилсона) осуществляли каждые 2 часа в течение первых 8 часов или 24, 48, 72 и т.д. часов в дальнейшем. Время=0 (начало эксперимента) соответствует моменту, когда pH доводится до желаемого значения. Количественное определение активного силиката силикомолибдатным методом (см. ниже) проводили сразу после отбора проб.

Протокол растворения кремнезема

Эти эксперименты проводились в 50 мл определенной смеси МЭГ/вода. Водная фаза в каждом растворе содержала 1,25 мл исходного раствора дисперсии наночастиц коллоидного кремнезема (приготовленного, как описано выше). В этом отношении так называемая смесь МЭГ/вода 100:0 на самом деле составляет 97,5:2,5. Это соответствует конечной концентрации наночастиц кремнезема 250 млн^{-1} (выраженной как “ $\text{млн}^{-1} \text{ SiO}_2$ ”) в каждом рабочем растворе. Впоследствии pH довели до желаемого значения [$8,50(\pm 0,1)$] добавлением HCl (для незначительной корректировки pH использовали раствор NaOH с незначительным изменением объема). Затем контейнер накрыли пластиковой мембраной, чтобы избежать попадания CO_2 , и отставили в сторону. Одну серию экспериментов проводили при температуре окружающей среды, а вторую – при 90°C , оба в течение 3 дней. Отбор проб (с помощью пипетки Гилсона) осуществляли в первый час и каждый день в течение следующих 3 дней после корректировки pH ($t=0$) для количественного определения активного силиката силикомолибдатным методом (см. ниже).

Определение молибдат-реактивного кремнезема (силикомолибдатный “синий” метод)

Молибдат-реактивный кремнезем (в виде смеси монокремниевой и дискремниевой кислот) определяли с использованием хорошо зарекомендовавшего себя силикомолибдатного спектрофотометрического метода (молибденовый синий) [26, 27]. В типичном эксперименте около 2 мл рабочего раствора фильтровали через фильтр. шприцевой фильтр $0,45 \text{ мкм}$ (при необходимости), 100 мкл которого разбавляли до 25 мл деионизированной водой в специальной цилиндрической кварцевой кювете с длиной пути 1 см. Затем к

ячейке добавляли 1 мл маточного раствора молибдата аммония и 0,5 мл HCl 1:1, смесь тщательно перемешивали встряхиванием и оставляли в стороне на 10 мин. В это время при комнатной температуре развивался желтый цвет, поскольку молибдат аммония реагировал с моно- и дискремниевыми кислотами, а также с любым присутствующим фосфатом и образовывал комплексы желтого цвета. Добавление соляной кислоты обеспечивало сильно кислый раствор, необходимый для количественного протекания этой реакции. В течение 10-минутного периода высшие олигомеры или коллоидный кремнезем не участвовали в реакции и, следовательно, не вносили вклад в интенсивность желтого цвета. Затем добавляли 1 мл исходного раствора щавелевой кислоты и раствор хорошо перемешивали с последующим 2-минутным периодом отдыха. Щавелевую кислоту добавляли для разрушения любых образовавшихся соединений фосфорномолибдата (также желтого цвета), чтобы избежать каких-либо помех, приводящих к “ложному положительному результату”. По истечении 2-минутного периода добавляли 1 мл исходного раствора восстановителя (приготовленного, как указано выше), смесь хорошо перемешивали и оставляли еще на 5 мин. Синий цвет возник в результате химического восстановления всех силикомolibдатных комплексов. Фотометр был установлен на “нулевое поглощение”, используя образец деионизированной воды (“холостой”). После третьего периода времени оптическая плотность измерялась при 800 нм, и результаты выражались в “частях на миллион SiO₂”.

Для расчета концентрации реактивного кремнезема в исходном рабочем растворе применяли соответствующий коэффициент разбавления (28,5/0,1).

Проблема рН в воде по сравнению с МЭГ.

Сообщалось, что присутствие МЭГ изменяет термодинамику водной фазы и, следовательно, влияет на несколько факторов, таких как рН, растворимость газа и кислотность CO₂. Одной из проблем, возникших в ходе этого исследования, была необходимость точного измерения рН в водных растворах, содержащих МЭГ (рассматриваемых как системы смешанных растворителей). Когда раствор состоит из более, чем одного растворителя, внешний потенциал не остается постоянным, и возникают трудности с точным измерением рН, особенно если электрод предварительно калибровался в водных растворах. На основе литературных данных было использовано общее уравнение, которое описывает разницу между фактическим значением рН и измеренным значением рН из-за влияния смешанных растворителей (т.е. различных смесей МЭГ/вода) [28]. Тогда фактическое значение рН можно получить из измеренного значения (рН_{изм}) согласно уравнению (1).

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} + \Delta\text{pH}_{\text{МЭГ}}, \quad (1)$$

где $\Delta\text{pH}_{\text{МЭГ}}$ – поправка рН за счет влияния МЭГ и определяется путем калибровки в стандартных растворах МЭГ (0,05 моль КНPh/кг растворителя, КНPh – гидрофталат калия).

Если калибровка отсутствует, для обычного комбинированного стеклянного

электрода с мостиком KCl: уравнение (2) дает удобное приближение для $\Delta pH_{MЭГ}$:

$$\Delta pH_{MЭГ} = 0,416 \cdot w_G - 0,393 \cdot w_{G^2} + 0,606 \cdot w_{G^3} \quad (2)$$

где w_G обозначает массовую долю МЭГ в растворителе вода+МЭГ. Все корректировки pH здесь осуществлялись на основе уравнения (2). Например, для того чтобы довести фактический pH рабочего раствора 90:10 (соотношение МЭГ:вода) до 7,5, рассчитанное значение $\Delta pH_{MЭГ}$ равно 0,5329, поэтому значение pH, полученное с помощью pH-метра, должно быть

$$pH_{изм} = pH_{фактическое} - \Delta pH_{MЭГ} = 7,5 - 0,5329 = 6,97$$

Результаты

Сложность силикатной химии в водных системах тщательно исследовалась рядом исследователей [24, 25, 29–38]. Насколько нам известно, систематических исследований по химии силикатов (конденсация, растворение и т. д.) в неводных и полуводных системах не проводилось. Следовательно, в свете важности силиката как ИК в системах охлаждающей жидкости двигателя, мы инициировали настоящее исследование, чтобы разгадать тонкости силикатных преобразований в МЭГ и смесях МЭГ/вода. Было исследовано влияние ряда важных переменных, последние включают в себя:

(а) pH раствора, (б) изменчивость соотношения МЭГ:вода (от 100:0, т.е. чистый МЭГ, до 0:100), то есть чистая вода), (с) время (для реакций конденсации силиката и растворения кремнезема) и (d) присутствие других компонентов в смесях МЭГ/вода, обычно встречающихся в составах охлаждающих жидкостей.

Силикатная стабильность (без контроля pH)

Все описанные здесь эксперименты включают использование растворенного силиката натрия (источника “Si”) в нескольких смесях МЭГ и воды. Поэтому крайне важно обеспечить стабильность рабочих растворов МЭГ/вода/силикат (т.е. отсутствие химических превращений) до тех пор, пока к системе намеренно не будет применен внешний триггер (обычно падение pH). Стабильность силиката (без корректировки pH) исследовали в четырех различных смесях МЭГ/вода (МЭГ:вода 100:0, 50:50, 40:60 и 20:80). Молибдат-реактивный кремнезем контролировали в течение 12 дней, и результаты показаны на рисунке 1. На основании этих результатов установлено, что весь силикат существует в растворимой (молибдат-реактивной) форме и остается стабильным в течение как минимум 7 дней, при этом только небольшое падение после этого. Кроме того, соотношение МЭГ:вода, по-видимому, не оказывает существенного влияния на стабильность силиката. Следует отметить, что pH в этих смесях колеблется от 11 до 12, если его не контролировать. Ранее было установлено, что такие силикатные растворы в чистой воде остаются стабильными неопределенно долго [39–42].

Влияние соотношения МЭГ:вода на уровни активного силиката в растворах с контролируемым рН.

Для того чтобы систематически изучить этот эффект, мы исследовали смеси МЭГ/вода, в которых соотношение МЭГ:вода охватывало все значения между двумя крайними значениями: МЭГ:вода. 100:0 (чистый МЭГ) и МЭГ:вода 0:100 (чистая вода). Результаты представлены на рисунке 2 (см. гистограмму) и включают измерения активности силикатов через 8, 24 и 168 часов (рН 8,5).

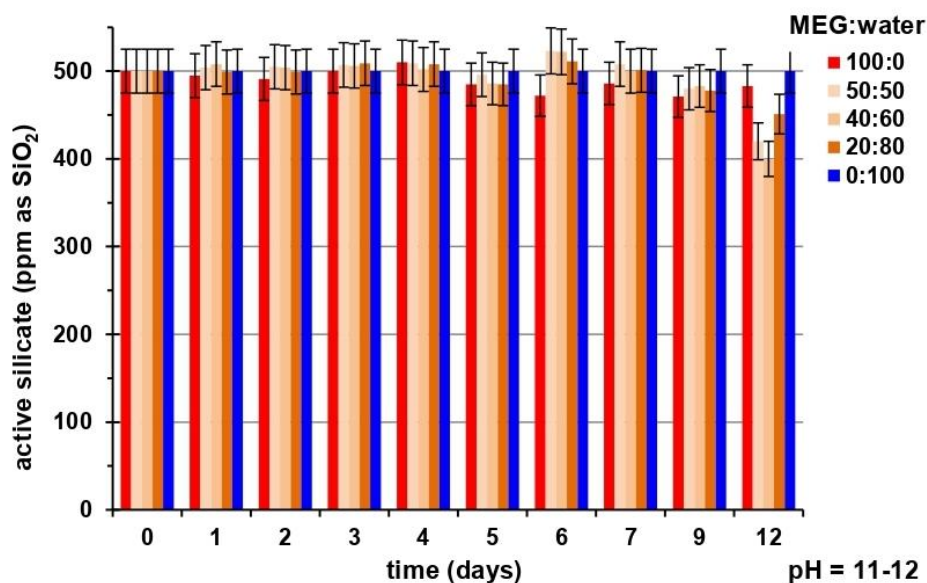


Рисунок 1. Устойчивость силиката в различных смесях МЭГ/вода при рН > 11,0.

Непосредственное (и ожидаемое) наблюдение заключается в том, что уровни активного силиката падают по мере увеличения времени конденсации, однако этот вопрос (эффект времени) будет обсуждаться позже. Общая тенденция заключается в том, что уровни активного силиката снижаются по мере постепенного увеличения содержания МЭГ в смеси МЭГ/вода. Врезка рисунка 2 может дать более четкое представление об этом. Там “% активного силиката” был построен в зависимости от числового значения соотношения МЭГ:вода (“крайние значения”, чистая вода и чистый МЭГ, были исключены). Следовательно, 8-часовые результаты для смеси МЭГ:вода 10:90 (соотношение МЭГ:вода = 0,11) показывают, что только ~30% исходного силиката (500 млн⁻¹) остается активным. Это указывает на то, что большая часть химической конденсации силиката происходит в течение первых 8 часов (см. ниже). “% активного силиката” продолжает довольно быстро падать (с ~30% до ~13%) до соотношения МЭГ:вода 70:30 (2,3), но достигает плато для смесей МЭГ/вода с более высоким содержанием МЭГ. . Идентичные тенденции отмечаются для 24-часовых и 168-часовых измерений.

Влияние времени на поликонденсацию силиката в смесях МЭГ/вода

Три типа экспериментов: «сверхкороткие» (0–60 минут), «короткие» (до 8 часов) и «длинные» (до 7 дней) проводились при разных значениях рН (7,5, 8,5 и 9,5). для

оценки процесса конденсации силиката. В этом разделе обсуждаются только результаты при $\text{pH} = 8,5$.

Длительные эксперименты ($t = \text{до } 7 \text{ дней}$)

Полимеризацию силиката изучали в различных смесях МЭГ/вода при $\text{pH } 8,5$ в длительных экспериментах (7 дней = 168 часов). Результаты показаны на рисунке 3 как “% потерь активного силиката” в зависимости от соотношения МЭГ:вода. Зеленые столбцы представляют собой % активного силиката, потерянного в течение периода времени от 24 до 168 часов. Замечено, что в этом конкретном временном режиме потеря активного силиката лишь незначительно выше, чем в течение более коротких периодов времени, например, до 24 часов. Обратите внимание на небольшие различия между синими, красными и зелеными полосами.

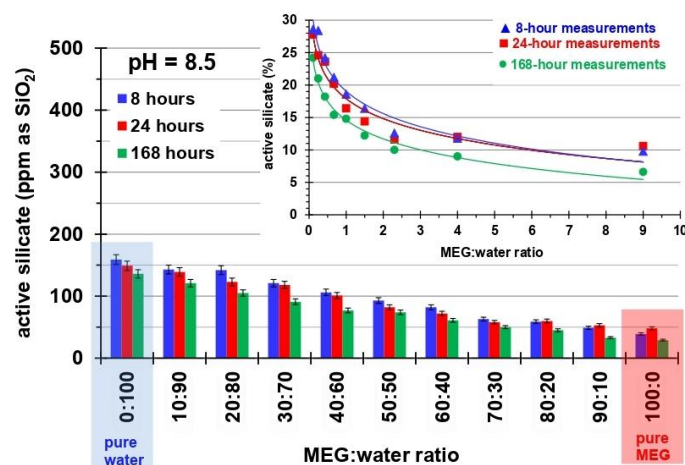


Рисунок 2. Влияние соотношения МЭГ:вода на стабильность силиката при $\text{pH } 8,5$ на основе измерений, проведенных через 8, 24 и 168 часов. Врезка: % снижения содержания активного силиката, поскольку доля МЭГ систематически увеличивается. Линии тренда добавлены для помощи читателю.

Краткосрочные эксперименты ($t = \text{от } 1 \text{ до } 8 \text{ часов}$)

Результаты % активного силиката на рисунке 3 для периода времени от 8 до 24 часов (красные столбцы) обнаруживают некоторое сходство с результатами для периода времени от 24 до 168 часов. Потери активного силиката увеличиваются по мере увеличения соотношения МЭГ:вода, но достигают плато после 70:30. Синие столбцы на рисунке 3 показывают процент потери активного силиката через 8 часов и демонстрируют четкую разницу между различными соотношениями МЭГ:вода. В системе чистой воды 68% активного силиката теряется в результате конденсации. По мере систематического увеличения содержания МЭГ потери силикатов также увеличиваются и достигают значения ~87% при соотношении МЭГ:вода 70:30, после чего выходят на плато.

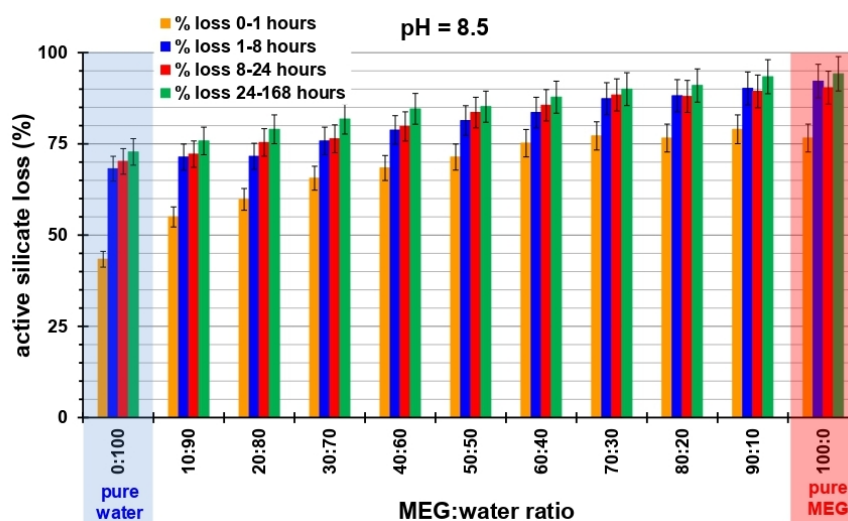


Рисунок 3. Потеря (%) активного силиката в различных смесях МЭГ/вода при pH 8,5 за три периода времени: от 1 до 8 часов (зеленые столбцы), от 8 до 24 часов (красные столбцы) и от 24 до 168 часов (синие столбцы). бары).

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что большая часть химического процесса конденсации силиката происходит в течение первых 8 часов. Следовательно, необходимо было изучить поведение силиката в интервале времени от 1 до 8 часов. Постепенное снижение содержания активного силиката показано на рисунке 4.

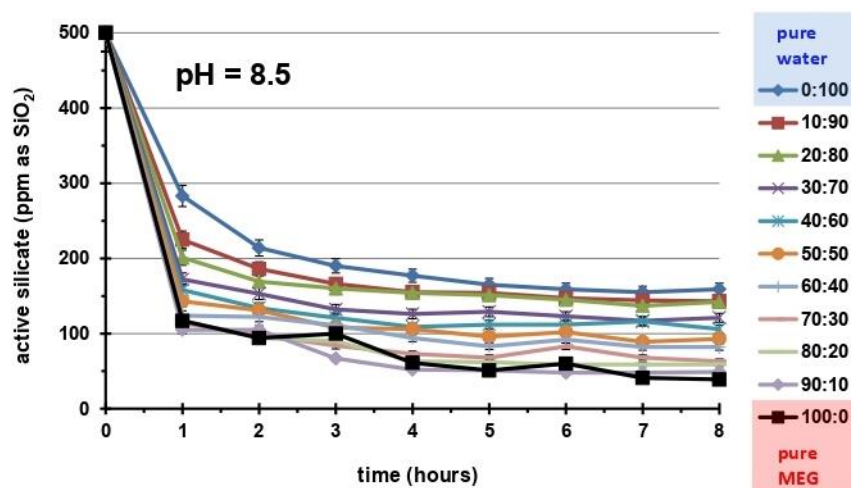


Рисунок 4. Потеря активного силиката в различных смесях МЭГ/вода в период времени от 1 до 8 часов и при pH 8,5.

В системе чистой воды содержание активного силиката упало до 283 млн^{-1} (с первоначальных 500 млн^{-1}) в первый час (около 57% остается активным). В чистой системе МЭГ содержание активного силиката упало до 39 млн^{-1} (с первоначальных 500 млн^{-1}) в течение 1-го часа (осталось активным ~8%). Промежуточные соотношения МЭГ:вода соответствуют уже обсуждавшимся тенденциям: (а) активная полимеризация силиката продолжается с течением

времени и (б) более низкие уровни активного силиката измеряются по мере увеличения соотношения МЭГ:вода. Резкое падение активного силиката, наблюдавшееся в первый час, обусловило необходимость проведения «ультра» кратковременных экспериментов в интервале времени от 0 до 1 часа.

“Ультра” кратковременные эксперименты ($t = 0–1$ час).

Для изучения процесса поликонденсации силиката на ранних стадиях ($t = 0–1$ час) были проведены измерения при четырех различных соотношениях МЭГ:вода (0:100, чистая вода; 5:95; 50:50; 100). : 0, чистый МЭГ), при $pH = 8,5$. Отбор проб производился каждые 10 минут в рабочие решения. Результаты показаны на рисунке 5.

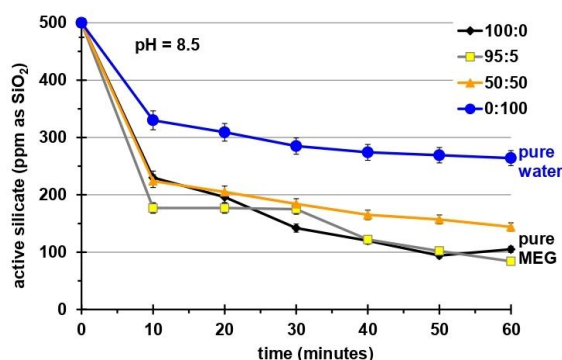


Рисунок 5. Начальные этапы активной поликонденсации силиката в течение первого часа при $pH = 8,5$.

Данные на рисунке 5 совершенно ясно показывают, что все протестированные соотношения МЭГ:вода оказывают незначительное влияние на поликонденсацию силиката, за исключением системы с чистой водой, в которой содержание активного силиката 300 млн^{-1} (60%) измеряется в первые 10 минут. период. Напротив, только ~35–46% силиката остается активным в присутствии МЭГ, даже в небольшом его содержании (5%).

Влияние pH

Выбор pH был основан на следующих важных аргументах. (а) Поликонденсация силиката зависит от pH . (б) Значение pH типичной охлаждающей жидкости двигателя находится в диапазоне 7,5–9,0. Общую тенденцию, наблюдаемую в системах чистой воды, можно описать с помощью U-образной кривой. Короче говоря, в областях pH от 7 до 8,5 растворимость силиката оказывается ниже, чем в областях pH ниже ~7 и выше ~9 [43–46]. Зависимость уровня активного силиката от pH в чистых растворах МЭГ представлена на рисунке 6. Данные были собраны по растворам, отобраным через 10 минут, 1, 8, 24 и 168 часов. При $pH < 7,0$ эксперименты не проводились, поскольку такие измерения не имеют практического значения для технологий охлаждения двигателей.

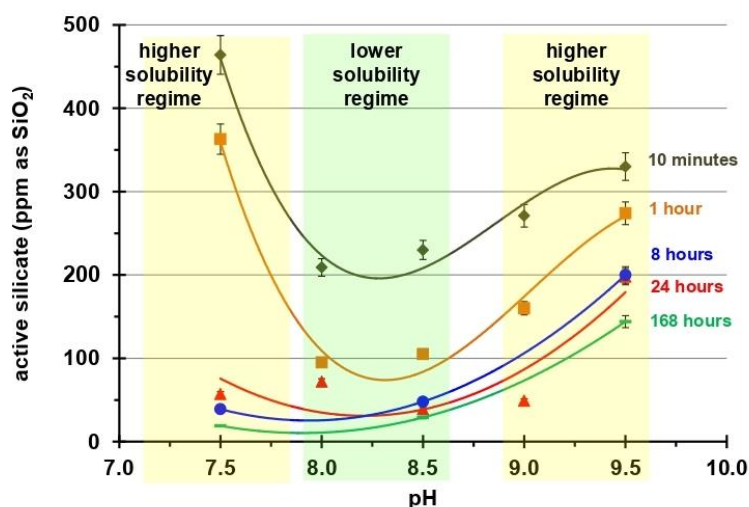


Рисунок 6. Зависимость содержания активного силиката от pH раствора в чистом МЭГ и при разном времени отбора проб (от 10 минут до 168 часов). Линии тренда добавлены для помощи читателю.

Химия силикатной конденсации в охлаждающих жидкостях двигателя

До сих пор процесс поликонденсации силиката изучался в смесях МЭГ/вода, поскольку, как упоминалось ранее, основным компонентом теплоносителя является этиленгликоль. Тем не менее, концентрат охлаждающей жидкости содержит и другие растворенные компоненты, наиболее распространенными из которых являются карбоновые кислоты с более длинной цепью, которые потенциально могут повлиять на полимеризацию силиката. Так, полимеризацию силиката изучали также в среде теплоносителя при значениях pH 7,5, 8,5 и 9,5 в течение от 1 до 24 часов. Результаты в совокупности показаны на рисунке 7 (левая часть) и сравниваются с результатами, полученными в чистой системе МЭГ (правая часть).

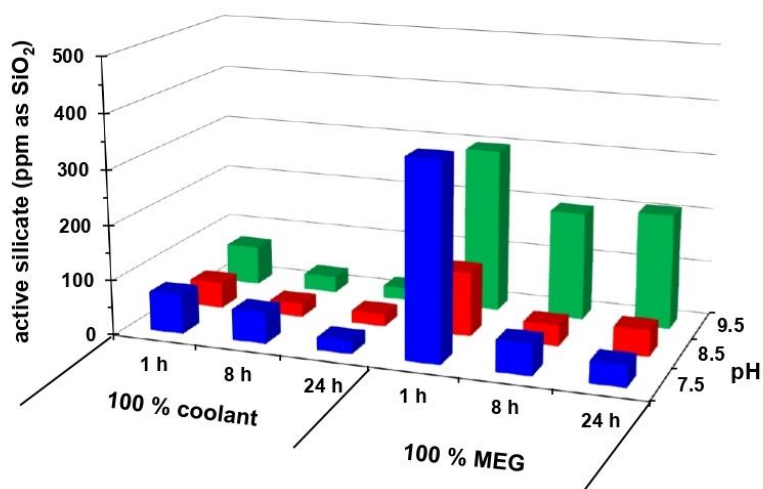


Рисунок 7. Уровни активного силиката в чистом теплоносителе (левая часть) и чистом МЭГ (правая часть) при значениях pH 7,5, 8,5 и 9,5 в течение периода времени от 1 до 24 часов.

Непосредственное наблюдение состоит в том, что уровни активного силиката в чистом охлаждающем веществе всегда ниже, чем в чистом МЭГ. Эта разница особенно очевидна при 1-часовых измерениях при значениях pH 7,5 и 9,5. Уровни активного силиката постепенно падают по мере увеличения времени конденсации и, как ожидается, достигают самых низких значений через 24 часа. pH 8,5 дает самые низкие значения в обеих системах. Как показано выше (рисунки 3, 4 и 5), конденсация силиката происходит на ранних стадиях (до 8 часов).

Таким образом, этот период времени был изучен более подробно для трех значений pH 7,5, 8,5 и 9,5, и результаты показаны на рисунке 8 (верхний – для чистого теплоносителя, нижний – для чистого МЭГ). Измерения активного силиката весьма показательны.

В случае чистого теплоносителя (рисунок 8, вверху) в течение 1-го часа отмечается значительная потеря активного силиката (потеря 86–90%), независимо от pH раствора. После этого потери силикатов минимальны.

В случае чистого МЭГ наблюдаются переменные потери активного силиката, зависящие от pH. Здесь также наблюдается та же тенденция, отмеченная на рисунке 6. При pH 7,5 происходит только 28% потеря активного силиката. Значение составляет 40% для pH 9,5. При pH 8,5 теряется 77% силиката. В отличие от чистой системы теплоносителя (в которой конденсация силиката происходит в очень ограниченном объеме за период после 1-го часа), в чистой силикатной системе МЭГ продолжается

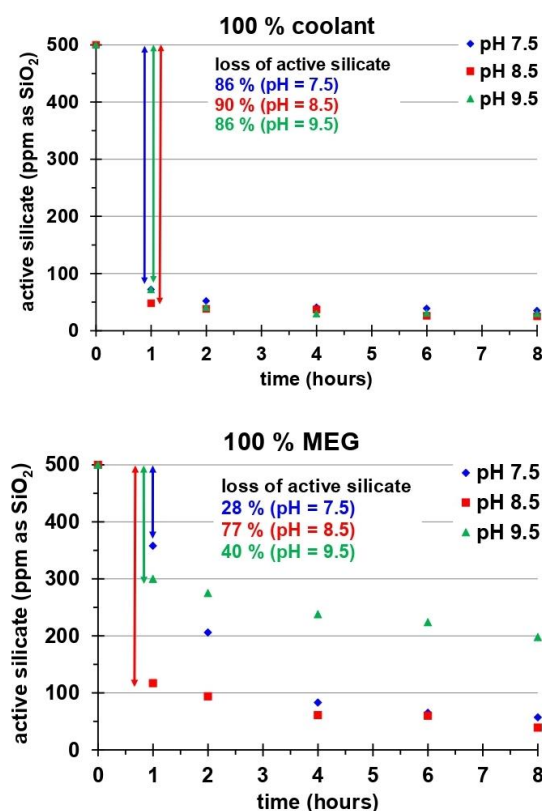


Рисунок 8. Уровни активного силиката в чистом теплоносителе (вверху) и в чистом МЭГ (внизу) при значениях pH 7,5, 8,5 и 9,5 и за период времени 8 часов.

Растворение наночастиц кремнезема

Продукты полимеризации силиката могут представлять собой гели, коллоиды или отложения на поверхности. Для автомобильных охлаждающих жидкостей большой интерес представляет возможность преобразования полимеризованных форм силиката в “активные” формы. Судя по литературе, растворение аморфного или кристаллического (кварцевого) кремнезема интенсивно изучается в водных системах с целью решения нескольких задач [47–52]. Например, в системах промышленного водоснабжения в технологических водах с высоким содержанием кремнезема образуются нежелательные осадки и отложения аморфного кремнезема. Они прилипают к поверхностям критического оборудования (например, теплообменников) и должны быть удалены (механическими средствами [53]) или растворены (химическими средствами [54]).

Настоящее применение, представляющее интерес, предполагает циркуляцию охлаждающей жидкости в двигателе с прерывистой работой. Обычно автомобильный двигатель несколько часов работает в условиях высокой температуры, а затем на несколько часов отключается, остывая до температуры окружающей среды. Эксперименты по конденсации силиката, описанные в предыдущих разделах, показали, что в смеси МЭГ:вода 50:50 только 82 млн^{-1} ($\sim 16\%$) силиката остаются активными через 24 часа (см. рисунок 2). Остальные 84% силиката были преобразованы в “неактивные” формы силиката (возможно, олигомеры, полимеры и частицы). Недавние исследования показали, что для эффективной защиты от коррозии должны присутствовать “активные” уровни силикатов [6]. Следовательно, гипотеза, которую необходимо проверить, заключается в том, могут ли эти “неактивные” формы силиката, образующиеся в результате конденсации силиката, превратиться обратно в активный силикат при повышении температуры.

Чтобы проверить вышеизложенную гипотезу, растворение дисперсии коллоидных наночастиц кремнезема (250 млн^{-1}) изучали в трех системах растворителей: чистой воде, чистом МЭГ (практически 97,5% об. МЭГ) и МЭГ:вода 50:50, при двух разных температурах, т.е. температуре окружающей среды и 90°C . Эти коллоидные наночастицы кремнезема рассматриваются здесь как модель конденсированного аморфного кремнезема. Выбор двух температур основывался на состоянии охлаждающей жидкости при работающем двигателе (90°C) и при выключенном двигателе (25°C). Результаты показаны на рисунке 9.

Растворение кремнезема минимально ($<25 \text{ млн}^{-1}$, $\sim 10\%$) при температуре окружающей среды для всех трех систем растворителей и в течение периода времени до 96 часов. Кажется, нет какой-либо особой зависимости от содержания МЭГ. Напротив, при повышенной температуре 90°C наблюдается четкая дифференциация. Система чистой воды обеспечивает высокий выход растворения ($\sim 92\%$) через 24 часа и почти количественный ($>97\%$) через 48 и 72 часа. Однако кинетика растворения кажется медленной, поскольку только $\sim 14\%$ коллоидного кремнезема растворяется за 1-й час.

Удивительно, но результаты растворения для систем чистого МЭГ и

МЭГ:вода 50:50 кажутся неразличимыми при обеих температурах. Следовательно, присутствие МЭГ (либо в виде чистого растворителя, либо в концентрации 50%) сильно затрудняет растворение кремнезема. Возможным объяснением инертности наночастиц коллоидного кремнезема к растворению в присутствии МЭГ является большой размер молекулы МЭГ (значительно больше, чем у воды) и его неспособность проникать в сетку кремнезема и гидролизовать Si–O связи.

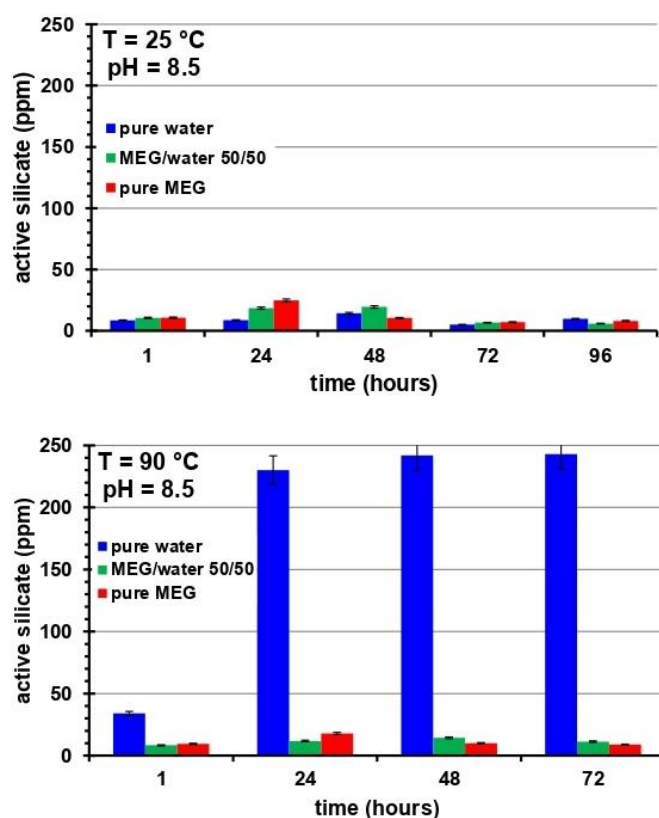


Рисунок 9. Термически индуцированное растворение наночастиц кремнезема при температуре окружающей среды (вверху) и при 90°C (внизу) в чистой воде, смеси чистого МЭГ и смеси МЭГ:вода 50:50.

Обсуждение

Некоторые технологии охлаждающей жидкости автомобильных двигателей включают использование силикатов в качестве ИК, особенно для металлургии алюминия [6]. Для достижения эффективной защиты от коррозии должен присутствовать “активный” силикат. Серьезным препятствием для этого является склонность силиката к автоконденсации в полимеризованные формы, которые откладываются на поверхности системы. Это приводит к истощению ИК в системе и может затруднить защиту от коррозии. В литературе по химии кремнезема в неводных системах отсутствуют систематические исследования поведения силиката и переменных, которые могут влиять на его химический состав. Таким образом, в предыдущих разделах химия силикатной конденсации была тщательно изучена в смесях МЭГ/вода с учетом следующих переменных: (а) соотношение МЭГ:вода, (б) pH раствора, (в) время конденсации и (г) наличие

других присадок, растворенных в МЭГ (хладагенте).

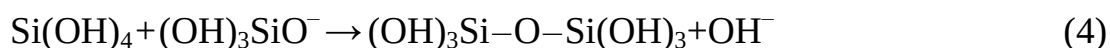
Общая тенденция конденсации силиката по мере увеличения содержания МЭГ заключается в том, что силикат имеет тенденцию автоконденсироваться быстрее и эффективнее с увеличением содержания МЭГ в смесях МЭГ/вода (рисунок 2). При типичном соотношении МЭГ:вода 50:50 только ~30% силиката остается активным всего после 1 часа конденсации при $\text{pH} = 8,5$. В чистом МЭГ это значение составляет ~20% (рисунок 5).

Величина pH раствора существенно влияет на конденсацию силиката, особенно на ранних стадиях конденсации. Чистая система МЭГ была подробно изучена и было обнаружено, что при длительном времени конденсации влияние pH уменьшается (рисунок 6). Наиболее эффективная конденсация (потеря) силиката происходит при значениях pH около 8,5, что, к сожалению, является общим рабочим значением pH для большинства применяющихся охлаждающих жидкостей.

Конденсация силиката, по-видимому, является быстрым процессом, по крайней мере, в масштабе времени работы автомобильного двигателя. В частности, ~55% активного силиката теряется в течение первых 10 минут конденсации в смеси МЭГ: вода в соотношении 50:50 (рисунок 5).

Охлаждающие жидкости автомобильных двигателей обычно содержат другие органические присадки, такие как карбоновые кислоты с более длинной цепью. Судя по результатам, показанным на рисунках 7 и 8, такие добавки оказывают серьезное вредное воздействие на уровень активного силиката при всех протестированных значениях pH (7,5, 8,5 и 9,5), при этом 86–90% силиката теряется даже в течение 1-го часа.

Фундаментальный вопрос, который необходимо решить, заключается в том, почему конденсация силиката более выражена (как по скорости, так и по выходу) в МЭГ по сравнению с водой. Ниже мы постараемся рассмотреть этот важный вопрос. В системах чистой воды первый этап конденсации силиката (с образованием дискремниевой кислоты) основан на тонком балансе между его полностью протонированной формой, кремниевой кислотой $\text{Si}(\text{OH})_4$, и ее однократно депротонированной формой, силикатом $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$. Последний может быть получен из $\text{Si}(\text{OH})_4$ простым депротонированием (уравнение 3). Впоследствии $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ действует как нуклеофил по отношению к соседнему $\text{Si}(\text{OH})_4$ по механизму типа $\text{SN}2$ (уравнение 4).



Относительные пропорции между этими видами по максимальной конденсации не определены. Примечательно, что в “чистых” водных растворах $\text{pK}_{\text{a}1}$ кремниевой кислоты составляет ~9,2 [55]. Это означает, что растворы с $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$ обогащены нейтральной кремниевой кислотой, тогда как растворы с $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}1}$ обогащены анионным силикатом. В каждом случае конденсация замедляется и повышается уровень активного силиката (который не

конденсировался). Если основываться на наших результатах, то оказывается, что рН для максимальной конденсации в чистой воде, чистом МЭГ и смесях МЭГ/вода составляет ~8,5 (рисунок 6). По данным литературы, в чистой воде и при рН~8,5 только ~10% силиката существует в виде $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$, остальное – $\text{Si}(\text{OH})_4$. Даже в таких низких концентрациях $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ можно добиться максимальной конденсации рКа 15,1 [56], чем вода (с рКа 14 [57]). Это делает МЭГ лучшим акцептором протонов, чем вода. Это важно, поскольку для образования анионного силиката $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$, необходимого компонента для протекания конденсации, надо удалить протон из нейтральной кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Следовательно, когда присутствует МЭГ, протон может быть принят и находиться на одном (или обоих) атомах кислорода МЭГ, уравнения 5 и 6.



Оба уравнения 5 и 6 должны увеличить концентрацию $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$, который участвует в уравнении 4, и, следовательно, усилить конденсацию силиката. Подтверждающими данными в пользу вышеизложенной гипотезы являются исследования константы кислотной диссоциации (рКа) метилдиэтанолamina (МДЭА) в смесях МЭГ:вода 0:100, 20:80, 40:60, 80:20 [58]. МДЭА представляет интерес для настоящей работы, поскольку его рКа (8,58, при 25°C в воде) близок к рКа₁ кремниевой кислоты (см. выше). Авторы установили, что с увеличением содержания МЭГ значение рКа МДЭА снижается от 8,57 до 8,32. Путем экстраполяции разумно ожидать, что рКа₁ кремниевой кислоты будет уменьшаться по мере увеличения содержания МЭГ, что делает кремниевую кислоту более кислой. Это, в свою очередь, означает, что концентрация $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ должна систематически увеличиваться по мере увеличения содержания МЭГ и тем самым ускорять активную конденсацию силиката.

И последнее, но не менее важное: поведение наночастиц кремнезема при нагревании требует некоторого обсуждения. Как показано выше, растворение наночастиц кремнезема при температуре окружающей среды и рН 8,5 минимально (~2–9%) во всех системах растворителей (рисунок 9, вверху). Ранее мы показали, что для достижения эффективного растворения кремнезема (в системах чистой воды) рН должен быть выше 10 [47–52]. Это связано с тем, что фактическим растворителем кремнезема является гидроксид-ион. Следовательно, неудивительно, что заметного растворения не наблюдается даже через 96 часов. При повышении температуры до 90°C системы чистый МЭГ и МЭГ:вода 50:50 показывают очень низкие проценты растворения (~3–7%) даже через 72 часа, однако система с чистой водой может достигать выходов растворения 92% и 97% в течение 24 и 48 часов, соответственно.

Резкую разницу в наблюдаемом растворении мы связываем с двумя факторами: (а) образованием пленок МЭГ на поверхности кремнезема и (б) влиянием МЭГ на кислотность поверхностных силанольных групп ($\text{Si}-\text{OH}$).

Наличие пленок МЭГ с водородными связями на поверхности кремнезема было экспериментально подтверждено методом НПВО-Фурье-спектроскопии [59]. Следовательно, возможно, что такие пленки покрывают поверхность кремнезема (в определенной степени) и не позволяют иону OH^- проникнуть, достичь связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и гидролизовать их.

Выводы

В этой статье химия конденсации силиката в смесях МЭГ/вода была подробно исследована на основе нескольких экспериментальных параметров (рН, соотношение МЭГ:вода, время конденсации, влияние добавок охлаждающей жидкости). Целью этой работы было изучение процесса поликонденсации в среде охлаждающей жидкости двигателя и сравнение его с химией конденсации в чистой воде. Подводя итоги, из полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- а) МЭГ существенно влияет на реакцию конденсации силиката, ускоряя процесс полимеризации в смесях МЭГ/вода.
- б) рН раствора существенно влияет на конденсацию силиката, особенно на ранних стадиях конденсации. Наиболее эффективная конденсация (потеря) силиката происходит при значениях рН около 8,5, что является обычным рабочим значением рН для большинства применений охлаждающей жидкости.
- в) Когда МЭГ заменяется обычным хладагентом, процесс конденсации происходит намного быстрее при всех изученных значениях рН, что приводит к минимальной растворимости силиката.

Целью настоящей работы было исследование химии силиката в смесях МЭГ/вода и сбор ценной информации о факторах, влияющих на его конденсацию и, как следствие, на его потерю из растворов. Поддержание достаточного уровня активного силиката в охлаждающей жидкости двигателя обеспечивает эффективную защиту от коррозии, особенно алюминиевых компонентов двигателя. Результаты в этом направлении будут опубликованы в свое время в нашей групп.

Благодарность:

К.Д.Д. и GS благодарят Arteco NV за финансовую поддержку исследовательского проекта CoLoBRI – Coolant Lobrid Technology (исследовательский проект, спонсируемый Агентством инноваций и предпринимательства Фландрии и частично управляемый Специальным счетом для исследований в Университете Крита, КА 10583).

Приложение А. Дополнительные данные

Разные данные по полимеризации силиката при различных значениях рН, соотношениях МЭГ:вода и в различных растворителях (МЭГ/вода и смеси охлаждающей жидкости/воды). Дополнительные данные к этой статье можно найти в Интернете по адресу:

https://ijcsi.pro/wp-content/uploads/2023/05/ijcsi2023_v12-n2-p13_SI.pdf.

Литература

1. M. Wysokowski, T. Jesionowski and H. Ehrlich, Biosilica as a source for inspiration in biological materials science, *Am. Mineral.*, 2018, 103(5), 665–691. doi: [10.2138/am2018-6429](https://doi.org/10.2138/am2018-6429)
2. O.W. Flörke, H.A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H.E. Bergna, W.O. Roberts, W.A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies and D. Schiffmann, Silica, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2008, 32, 421–507. doi: [10.1002/14356007.a23_583.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a23_583.pub3)
3. D.J. Belton, O. Deschaume and C.C. Perry, An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances, *FEBS J.*, 2012, 279(10), 1710–1720. doi: [10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x](https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x)
4. N.C. Brady and R.R. Weil, The Nature and Properties of Soils, 14th Edition, *Prentice Hall*, Hoboken NJ, 2007.
5. P.V.D. Ven and J.P. Maes, The effect of silicate content in engine coolants on the corrosion protection of aluminum heat-rejecting surfaces, *SAE Trans.*, 1994, 103, 270–278. doi: [10.4271/940498](https://doi.org/10.4271/940498)
6. L.B. Coelho, M. Lukaczynska-Anderson, S. Clerick, G. Buytaert, S. Lievens and H.A. Terryn, Corrosion inhibition of AA6060 by silicate and phosphate in automotive organic additive technology coolants, *Corros. Sci.*, 2022, 199, 110188. doi: [10.1016/j.corsci.2022.110188](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110188)
7. D.A. Washington, D.L. Miller, P.B. Valkovich, R.A. Armstrong, F.A. McMullen, M.J. Quinn, F.A. Kelly and E.J. McWilliams, Performance of organic acid based coolants in heavy duty applications, *SAE Tech. Pap. Ser.*, 1996, 960644. doi: [10.4271/960644](https://doi.org/10.4271/960644)
8. D. Scott, J.V. Orth and D. Miller, Coolant Pump Failure Rates as a Function of Coolant Type and Formulation. *SAE Tech. Pap. Ser.*, 1994, 940768. doi: [10.4271/940768](https://doi.org/10.4271/940768)
9. F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose and J.P. Maes, Characterization of a surface coating formed from carboxylic acid-based coolants, *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53(12), 1528–1534.
10. P.V.D. Ven and J.P. Maes, The effect of silicate content in engine coolants on the corrosion protection of aluminum heat-rejecting surfaces, *SAE Trans.*, 1994, 103, 270–278. doi: [10.4271/940498](https://doi.org/10.4271/940498)
11. B. Yang, P. Woyciesjes and A. Gershun, Comparison of extended life coolant corrosion protection performance, 2017, *Conference: WCX™ 17: SAE World Congress Experience*. doi: [10.4271/2017-01-0627](https://doi.org/10.4271/2017-01-0627)
12. M. Jayalakshmi and V.S. Muralidharan, Inhibitors for aluminium corrosion in aqueous medium, *Corros. Rev.*, 1997, 15(3–4), 315–340. doi: [10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.315](https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.315)
13. W.T. Tsai, Y.H. Hon and J.T. Lee, Corrosion inhibition of aluminum alloys in heat exchanger systems, *Surf. Coat. Technol.*, 1987, 31, 365–380.
14. O. Lopez-Garrity and G.S. Frankel, Corrosion inhibition of AA2024-T3 by sodium silicate, *Electrochim. Acta*, 2014, 130, 9–21. doi: [10.1016/j.electacta.2014.02.117](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.117)

-
15. S.T. Amaral and I.L. Muller, Effect of silicate on passive films anodically formed on iron in alkaline solution as studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion*, 1999, 55, 17–23.
 16. D.B.V.D. Heuvel, E. Gunnlaugsson and L.G. Benning, Passivation of Metal Surfaces Against Corrosion by Silica Scaling, Proceedings, *41st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, 2016, paper SGP-TR209.
 17. J.C. Rushing, L.S. McNeill and M. Edwards, Some effects of aqueous silica on the corrosion of iron, *Water Res.*, 2003, 37(5), 1080–1090. doi: [10.1016/S0043-1354\(02\)00136-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00136-7)

Unraveling silica auto-condensation and dissolution chemistry in engine coolant fluids: Applications in automotive coolant organic additive technology (OAT)

G. Skordalou,¹ S. Clerick,² G. Buytaert,² I. Verlent,² S. Lievens² and K.D. Demadis^{1*}

¹Crystal Engineering, Growth and Design Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete, Voutes Campus, Heraklion, Crete, GR-71003, Greece

²Arteco NV, B-9051 Sint-Denijs-Westrem, Belgium

*E-mail: demadis@uoc.gr

Abstract

Engine coolants are mixtures of water and glycols (most commonly monoethylene glycol, MEG), formulated with corrosion inhibitors to protect the system materials. Nowadays, organic corrosion inhibitors are generally used in combination with inorganic corrosion inhibitors, such as silicates. To effectively formulate such engine coolant, it is of crucial importance to understand the behavior of silicate in a “semi-aqueous” environment. Silicate polycondensation has been thoroughly studied in aqueous solutions and the key factors influencing its aqueous chemistry are well defined (i.e. pH, temperature, concentration, etc.). In this paper the polycondensation chemistry of silicate in a wide range of MEG/water mixtures is thoroughly studied and the influence of several experimental parameters, such as working pH, condensation time and the MEG:water ratio, is investigated. The presence of MEG in MEG/water mixtures enhances silicate auto-condensation to form amorphous silica, at all pH values studied. Silicate condensation starts to occur within 10 minutes of pH adjustment and is faster with increasing MEG. The lowest levels of active silicate were observed in the pH region 8.0 to 8.5 (most common pH for engine coolants). The behavior of silicate was also studied in a generic coolant (which contains organic corrosion inhibitors in addition to MEG). In both cases condensation is severely enhanced. Temperature-driven amorphous silica particle dissolution was studied in selected MEG/water mixtures and it was found that it is negligible at ambient temperature regardless of the MEG:water ratio, whereas it is substantial at 90°C in pure water. Delineating silicate chemistry in coolant matrices will be valuable information for designing betterperforming formulations for engine coolant applications.

Keywords: *silicate, engine coolant, monoethylene glycol, MEG, polycondensation, corrosion inhibitor.*