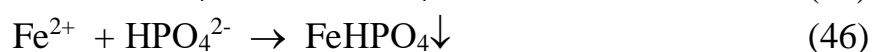
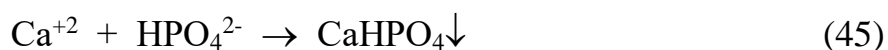


ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И ГИДРОЛИЗА СИЛИКОПОЛИФОСФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Большие объемы воды, транспортируемой стальными трубопроводами систем тепловодоснабжения и охлаждения, предъявляют определенные требования (помимо санитарно-гигиенических нормативов) к веществам, используемым для антикоррозионной обработки воды. Одним из первых требований, предъявляемым к ингибиторам, используемым для этих целей является их высокая растворимость.

Как правило, полифосфаты щелочноземельных металлов, d-элементов, а также ультрафосфаты кальция являются плохо растворимыми соединениями. Из анализа литературного обзора следует, что введение оксида щелочного металла и диоксида кремния повышает растворимость полифосфатов поливалентных металлов. В то же время систематизированные исследования и данные по растворимости таких модифицированных полифосфатов в научно-технической литературе отсутствуют. Систематизированные исследования свойств модифицированных ультрафосфатов кальция и сопоставление их со свойствами полифосфатов ранее также не проводились.

Вторым важным фактором, определяющим возможность использования реагентов как ингибиторов коррозии металлов в водных средах, является их гидролитическая устойчивость. Гидролиз полифосфатов, конечным продуктом которого является монофосфатный анион, не только приводит к снижению эффективности защитного действия полифосфатов за счет уменьшения их рабочей концентрации, но и ведет к образованию фосфатного шлама в объеме раствора за счет протекания реакций:



Фосфатный шлам может осаждаться на внутреннюю поверхность теплообменного оборудования и трубопроводов, ухудшая процессы теплопередачи, приводя к зарастанию их внутреннего сечения и способствуя внеплановым ремонтам и простою.

В связи с выше изложенным, актуальными являются систематические исследования основных закономерностей процессов растворения и гидролиза модифицированных полифосфатов поливалентных металлов применительно к их использованию в качестве ингибиторов коррозии систем тепловодоснабжения и охлаждения.

3.1 Кинетика растворения и гидролиза модифицированных ультра- и полифосфатов кальция

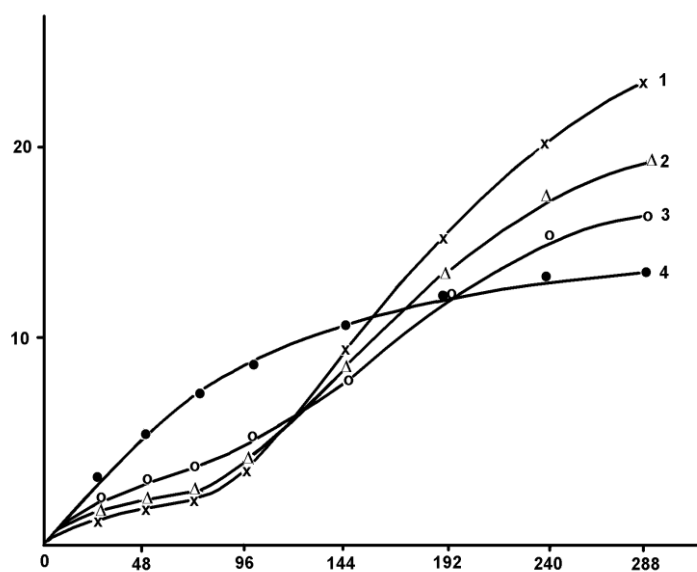
Процесс растворения ультра- и полифосфатов кальция, а также синтезированных на их основе силикополифосфатов изучали при 20°C и отношении Т:Ж = 1:100. О скорости растворения судили по изменению общей концентрации растворенных фосфатов во времени, а о скорости гидролиза – по изменению концентрации монофосфатного аниона в растворе.

Состав жидкой фазы после 10-суточного растворения синтезированных образцов представлен в таблице 14, а кинетические кривые процесса растворения ультра-, поли- и силикополифосфатов кальция показаны на рисунках 11-15.

Таблица 14. Состав жидкой фазы, полученной при растворении ультра-, поли- и силикополифосфатов кальция

Содержание, мол. %					R в жидкой фазе	R в стек- ле	ñ по дан- ным ЯМР ³¹ P	рН
CaO	P ₂ O ₅ (фосфат- ион)	P ₂ O ₅ (H ₃ PO ₄)	SiO ₂ водо- раств.	SiO ₂ в стек- ле				
44,7	41,1	14,2	0,0	0,0	1,09	0,75	19,0	2,37
44,3	40,1	13,8	1,8	2,0	1,10	0,75	17,9	2,23
44,0	39,0	13,3	3,7	5,0	1,13	0,75	12,6	2,21
43,4	37,1	12,2	7,2	10,0	1,17	0,75	8,8	2,18
43,3	36,3	11,9	8,5	15,0	1,19	0,75	8,8	2,15
47,9	43,9	7,5	0,0	0,0	1,09	0,86	23,2	2,54
47,2	43,4	7,3	1,5	2,0	1,09	0,86	21,2	2,44
46,7	42,4	7,0	3,2	5,0	1,10	0,86	18,3	2,44
46,3	40,6	6,6	6,0	10,0	1,14	0,86	11,8	2,45
46,2	38,4	6,3	8,5	15,0	1,20	0,86	8,6	2,45
48,9	45,3	5,2	0,0	0,0	1,08	0,90	27,5	2,95
48,5	44,9	5,2	1,4	2,0	1,08	0,90	18,0	2,64
48,1	43,8	5,0	3,0	5,0	1,10	0,90	15,2	2,65
47,5	41,7	4,6	5,8	10,0	1,14	0,90	12,5	2,65
47,3	39,5	4,5	8,4	15,0	1,20	0,90	8,7	2,55
50,2	49,8	0,0	0,0	0,0	1,01	1,06	38,6	5,45
49,9	49,1	0,0	0,9	2,0	1,02	1,06	22,6	5,25
49,7	48,2	0,0	2,1	5,0	1,03	1,06	19,2	5,00
48,1	46,6	0,0	4,3	10,0	1,03	1,06	11,4	4,55
47,7	46,1	0,0	6,2	15,0	1,03	1,06	10,7	4,30

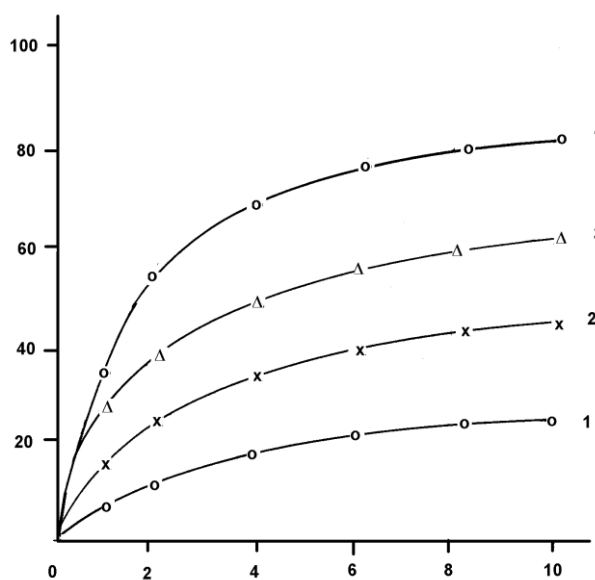
P_2O_5 водн., отн. %



τ, час

Рис. 11. Кинетика растворения ультра- и полифосфатов кальция.
Состав фосфата $R=CaO/P_2O_5$: 1 – 0,75; 2 – 0,86; 3 – 0,90; 4 – 1,06

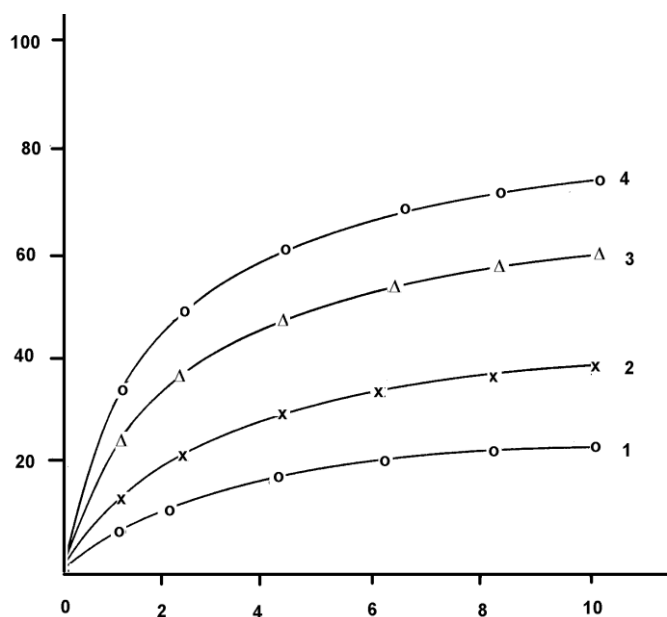
P_2O_5 водн., отн. %



τ, СУТ

Рис. 12. Кинетические кривые растворения силикофосфатов на основе ультрафосфата кальция с $R=0,75$.
Содержание SiO_2 в стекле (мол. %): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.

P_2O_5 водн., отн. %

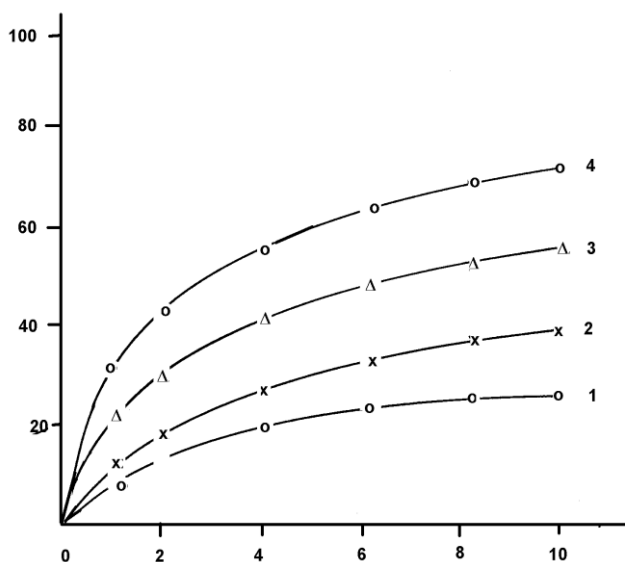


τ, СУТ

Рис.13. Кинетические кривые растворения силикофосфатов на основе ультрафосфата кальция с $R=0,86$.

Содержание SiO_2 в стекле (мол.%): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.

P_2O_5 водн., отн. %



τ, СУТ

Рис. 14. Кинетические кривые растворения силикофосфатов на основе ультрафосфата кальция с $R=0,90$.

Содержание SiO_2 в стекле (мол.%): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.

P_2O_5 водн., отн. %

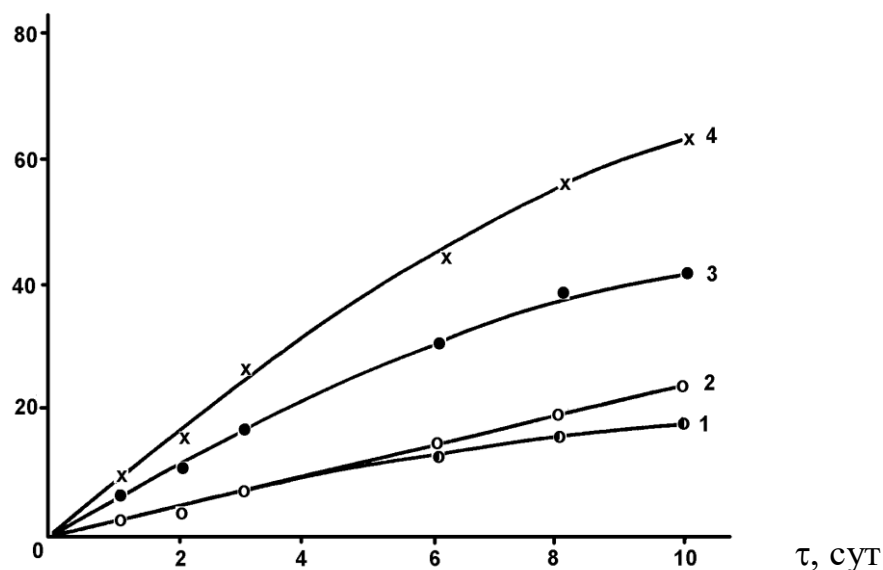


Рис. 15. Кинетические кривые растворения силикофосфатов на основе полифосфата кальция с $R=1,06$.

Содержание SiO_2 в стекле (мол. %): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15.

Из анализа полученных результатов следует, что в раствор силикополифосфатов, помимо катионов кальция и фосфатных анионов, переходят и ортосиликатные ионы, определяемые аналитически [246]. Данные, приведенные в таблице 14 и на рисунке 16 свидетельствуют о том, что не весь введенный в состав шихты оксид кремния встраивается в фосфатные анионы. При этом, относительное количество вошедшего в фосфатную цепь оксида кремния зависит от его исходного содержания и R фосфата и снижается с ростом обоих параметров.

Как видно из приведенных на рисунке 11 данных растворимость как ультра-, так и полифосфатов кальция за исследуемый период не превышает 30 отн.%. Однако процесс растворения ультрафосфатов отличается наличием индукционного периода (около 72 часов), который очевидно объясняется взаимодействием стекла с водой (рисунок 11, кривые 1-3). При этом, в начальный период времени происходит гидролиз по точкам разветвления ультрафосфата с образованием одифосфатов и фосфорной кислоты, что и наблюдается в процессе экспериментов (таблица 14). Выделяющаяся фосфорная кислота снижает pH среды (таблица 14) и способствует увеличению скорости растворения образовавшихся олигофосфатов, что в конечном итоге увеличивает общую растворимость ультрафосфатных стекол по сравнению с полифосфатом кальция.

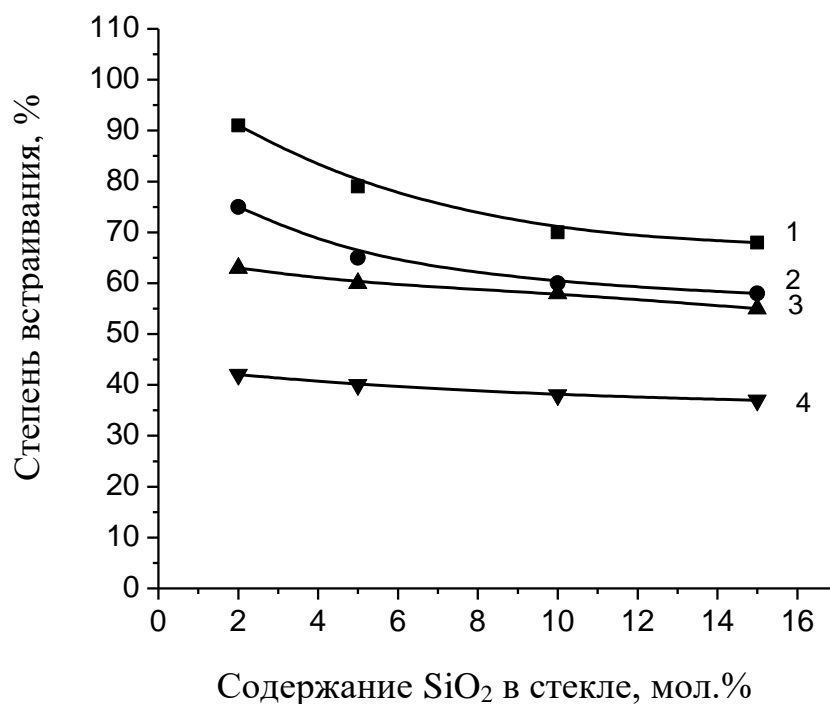


Рис. 16. Степень встраивания диоксида кремния (θ , %) в фосфатный анион
Состав фосфата R: 1 – 0,75; 2 – 0,86; 3 – 0,90; 4 – 1,06

Поскольку известно, что кинетика растворения полимерных фосфатов формально описывается уравнением реакции первого порядка [9, 260]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha), \quad (47)$$

то полученные данные были аппроксимированы в виде экспоненциальной зависимости

$$\alpha = 1 - e^{-kt}, \quad (48)$$

где α – скорость растворения исходного образца,

k – константа скорости растворения,

t – время от начала опыта, мин.

В таблице 15 приведены константы скоростей растворения, рассчитанные с доверительной вероятностью 0,95, принятой в химических расчетах, а также степень гидролиза исследуемых фосфатов, рассчитанная исходя из предположения, что гидролиз идет с конца цепи с отрывом монофосфат-иона по формуле

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{C_{\text{мф}}}{C_{\text{общ}}}, \quad (49)$$

где α_{Γ} – степень гидролиза,

$C_{\text{мф}}$ – концентрация монофосфат-иона в растворе, отн. %,

$C_{\text{общ}}$ – концентрация общих растворенных фосфатов в растворе, отн. %

Таблица 15. Зависимость скорости растворения и степени гидролиза от состава силикофосфатов кальция

R	Содержание SiO ₂ в стекле, мол %	Константа скорости растворения K · 10 ⁵ , мин ⁻¹	Степень гидролиза, α	Отношение свободной кислоты к общему P ₂ O ₅ в растворе	Коэффициент корреляции, r
0,75	0,0	1,6	0,047	1:3,9	0,9873
0,75	2,0	3,6	0,063	1:3,9	0,9799
0,75	5,0	5,4	0,079	1:3,9	0,9781
0,75	10,0	17,3	0,100	1:4,0	0,9814
0,75	15,0	38,3	0,129	1:4,0	0,9753
0,86	0,0	1,1	0,061	1:6,8	0,9678
0,86	2,0	3,3	0,079	1:6,9	0,9396
0,86	5,0	5,0	0,106	1:7,0	0,9741
0,86	10,0	17,2	0,126	1:7,1	0,9447
0,86	15,0	34,7	0,131	1:7,1	0,9643
0,90	0,0	0,8	0,075	1:9,7	0,9711
0,90	2,0	3,0	0,086	1:9,6	0,9813
0,90	5,0	4,9	0,098	1:9,8	0,9579
0,90	10,0	16,7	0,109	1:10,0	0,9733
0,90	15,0	30,4	0,134	1:9,7	0,9889
1,06	0,0	0,7	0,042	-	0,9678
1,06	2,0	1,6	0,058	-	0,9396
1,06	5,0	1,9	0,069	-	0,9741
1,06	10,0	4,7	0,080	-	0,9447
1,06	15,0	9,8	0,098	-	0,9815

Из анализа полученных данных следует, что введение оксида кремния в состав кальциевых стекол с R=0,75-1,06 заметно увеличивает их растворимость (таблица 15), что связано со снижением их средней степени полимеризации (таблица 14) в результате деструкции полифосфатных цепей. Степень гидролитической деструкции в данных продуктах составляет 6-12 отн.% в зависимости от R и количества диоксида кремния в синтезированных стеклах. При этом следует отметить, что степень гидролиза силикофосфатов ультрафосфатного состава выше, чем для полифосфатов с тем же содержанием SiO₂ (таблица 15).

Кроме того, анализ результатов, приведенных в таблице 15 показал, что скорость растворения силикофосфатов ультрафосфатного состава в меньшей степени зависит от соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$, чем от количества SiO_2 в стекле. Подобные зависимости являются следствием того, что средняя степень полимеризации ультрафосфатных стекол в растворе изменяется незначительно при переходе от $R=0,90$ к $R=0,75$ (таблица 14) и составляет 10-20 атомов фосфора в цепи. При этом известно, что свойства конденсированных фосфатов заметно различаются лишь при переходе от моно- до олигоформ (8-10 атомов фосфора в цепи) и с дальнейшим ростом степени полимеризации остаются практически неизменными [3].

Исходя из выше изложенного, дальнейшие исследования по влиянию других факторов на свойства ультрафосфатных стекол проводили при неизменном значении $R = 0,86$.

Другим компонентом, увеличивающим растворимость полифосфатов кальция, является оксид натрия. Кинетика растворения ультрафосфатов кальция-натрия ($R=0,86$) и силикофосфатов на их основе показана на рисунках 17-18, а данные о скорости растворения и гидролиза представлены в таблице 16. Как видно из рисунка 17, увеличение в стекле содержания натриевой составляющей способствует повышению его растворимости. Так, если фосфатное стекло с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}=0,2:1$ растворяется за сутки всего лишь на 20 отн.%, то стекло с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO} = 2,5:1$ за это время растворяется практически полностью. При этом следует отметить, что все полученные фосфатные растворы устойчивы к гидролизу до монофосфата (рисунок 17, кривые 5-8). Одновременное присутствие в фосфате оксида натрия и диоксида кремния приводит к синергетическому эффекту, то есть к большему увеличению скорости растворения по сравнению с ростом скорости растворения у кальций-натриевых и кальций-силикофосфатных стекол. Так, введение оксида кремния в плохорастворимое стекло с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}=0,2:1$ в количестве всего лишь 5 мол.% повышает его растворимость в воде за сутки до 75 отн.% (рисунок 18). Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 в стекле ведет к его полному растворению. Однако в отличие от вышерассмотренных бескремниевых стекол, в данном случае происходит увеличение степени гидролиза полифосфатов (таблица 16).

Поскольку в составе практически любого исходного фосфатного сырья присутствуют оксиды алюминия и железа, возникает необходимость изучения их влияния на растворимость полифосфатных стекол. Для сокращения числа экспериментов и адекватной оценки влияния добавок оксидов железа, алюминия и кремния в сложной многокомпонентной системе использовали метод симплекс-решетчатых планов Шеффе [256], с помощью которого была построена диаграмма «состав-растворимость» ультрафосфатов кальция, модифицированных оксидами алюминия, железа и кремния.

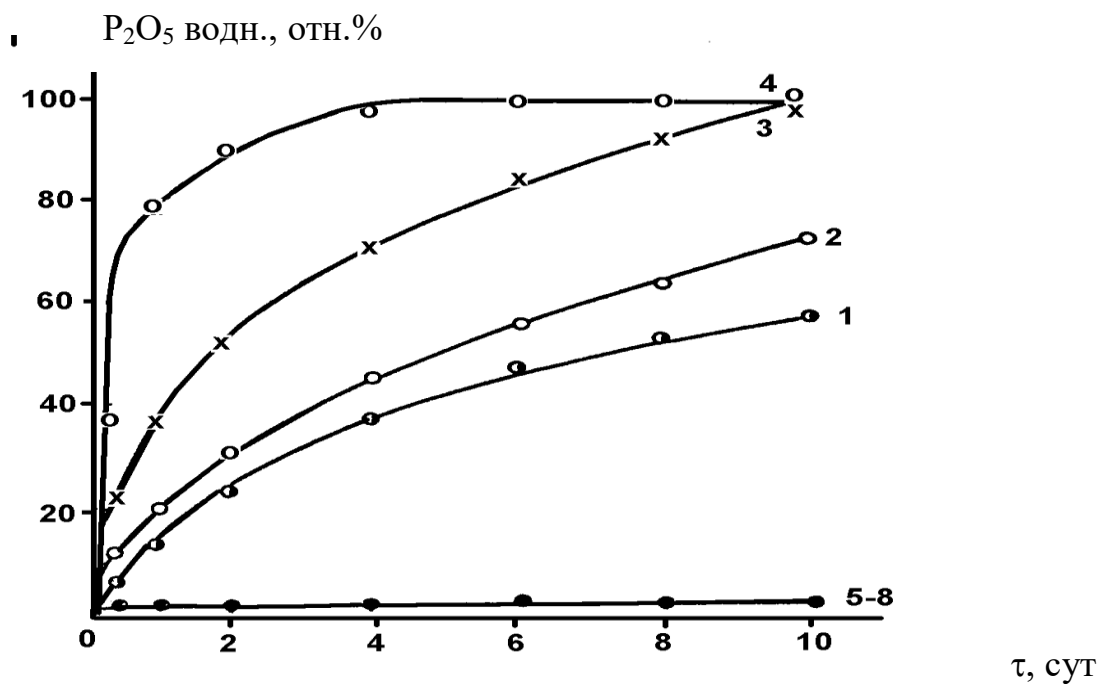


Рис. 17. Кинетические кривые растворимости (1-4) и гидролиза (5-8) ультрафосфатов кальция-натрия ($R=0,86$)
Соотношение $CaO:Na_2O$ равное: 1- 1:0,2; 2 - 1:1; 3 - 1:1,5; 4 - 1:2,5.

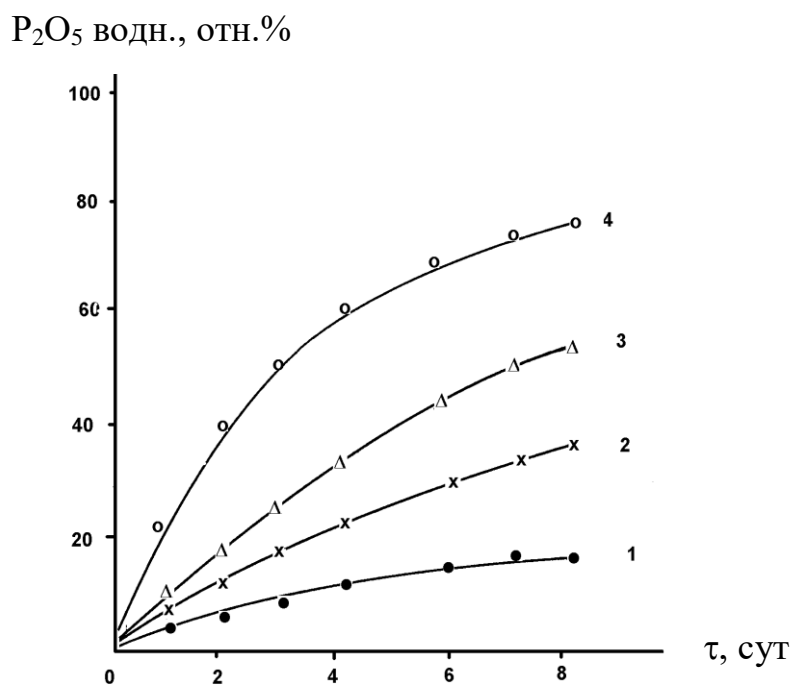


Рис. 18. Кинетические кривые растворимости (1-4) и гидролиза (1'-4') силикофосфатов кальция-натрия на основе ультрафосфата кальция-натрия с соотношением $Na_2O:CaO = 0,2:1$
Содержание SiO_2 в стекле (мол.%): 1 - 0,0; 2 - 5,0; 3 - 10,0; 4 - 15,0

Таблица 16. Зависимость скорости растворения и степени гидролиза от состава продуктов, синтезированных в системе CaO- Na₂O-P₂O₅-SiO₂ (R=0,86)

Содержание SiO ₂ в стекле, мол %	Соотношение Na ₂ O:CaO	Константа скорости растворения K · 10 ⁵ , мин ⁻¹	Степень гидролиза, α	Коэффициент корреляции, r
0,0	0,2:1	1,3	0,045	0,9718
0,0	1:1	3,5	0,050	0,9648
0,0	1,5:1	12,9	0,050	0,9503
0,0	2,5:1	30,2	0,050	0,9811
5,0	0,2:1	10,3	0,055	0,9494
10,0	0,2:1	34,3	0,087	0,9749
15,0	0,2:1	44,7	0,147	0,9781

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в таблице 17.

Полученные в результате математической обработки данные представлены на рисунке 19, из которого следует, что введение оксида алюминия заметно снижает растворимость кальций-фосфатных стекол.

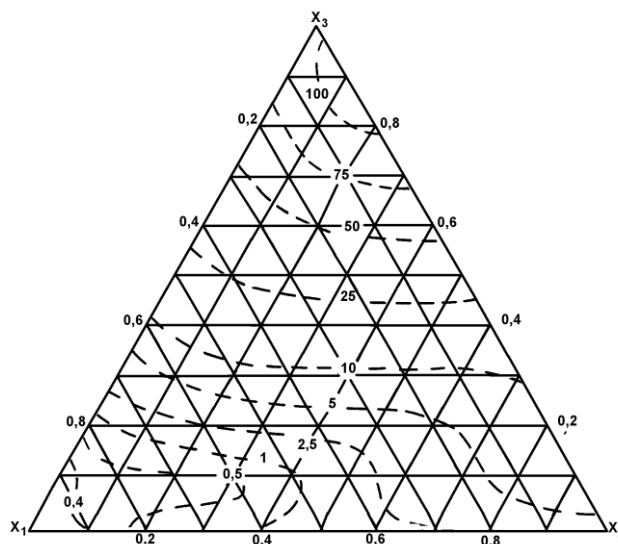


Рис. 19. Изолинии константы скорости растворения (K_p) модифицированных ультрафосфатов кальция в системе CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ - P₂O₅ – SiO₂

Обозначения: X₁ – система 0,5CaO – 0,1 Al₂O₃ – P₂O₅;

X₂ – система 0,7CaO – 0,04 Fe₂O₃ – P₂O₅

X₃ – система 0,8CaO – P₂O₅ – 0,4 SiO₂

Цифры у кривых отвечают значениям $K_p \cdot 10^{-5}$, мин⁻¹

Таблица 17. Матрица планирования эксперимента, состав и основные характеристики синтезированных продуктов

Состав стекла, мас. %					Факторы в безразмерной системе координат			Константа скорости растворения, 10^5 мин^{-1}	Степень гидролиза %
CaO	P ₂ O ₅	Факторы в натуральном масштабе							
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	x ₁	x ₂	x ₃		
15,60	78,90	5,50	0	0	1	0	0	0,12	0,100
21,40	76,10	0	2,50	0	0	1	0	3,13	0,118
21,20	67,30	0	0	11,50	0	0	1	97,15	0,115
18,50	77,50	2,75	1,25	0	½	½	0	1,31	0,110
18,25	73,25	2,75	0	5,75	½	0	½	16,75	0,150
21,25	71,75	0	1,25	5,75	0	½	½	32,60	0,123
17,08	75,05	4,12	0,75	0	¾	¼	0	0,65	0,165
20,16	76,60	1,37	1,87	0	¼	¾	0	2,46	0,106
17,16	75,85	4,12	0	2,87	¾	0	¼	1,33	0,138
19,90	70,18	1,37	0	8,55	¼	0	¾	53,70	0,120
21,40	73,86	0	1,87	2,87	0	¾	¼	9,25	0,153
21,28	70,00	0	0,62	8,55	0	¼	¾	92,30	0,121
18,42	75,34	2,75	0,62	2,87	½	¼	¼	4,25	0,152
20,00	74,51	1,37	1,25	2,87	¼	½	¼	5,38	0,164
19,76	72,50	1,37	0,62	5,75	¼	¼	½	32,60	0,139

Оксид железа влияет на растворимость в меньшей степени. В целом влияние полуторных оксидов на растворимость синтезированных образцов проявляется в значительно меньшей степени, чем - оксида кремния. В связи с этим, изолинии констант скорости растворения расположены в основном практически параллельно стороне X_1X_2 треугольника составов (рисунок 19). При постоянном содержании оксида кремния константа скорости растворения уменьшается в 2-5 раз при переходе от железосодержащих к алюмосодержащим кальциевым ультрафосфатам.

Определяющее влияние на растворимость синтезированных стекол оказывает оксид кремния, при максимальном содержании которого 18 мол.%, константа скорости растворения увеличивается более чем на 2 порядка по сравнению с бескремниевыми стеклами.

В целом можно сказать, что область оптимальных по растворимости составов синтезированных стекол ограничена содержанием оксида алюминия до 0,3 мол.%, оксида железа до 0,2 мол% и оксида кремния – 16,5 мол.% .