

### 3.3 Кинетика растворения и гидролиза модифицированных полифосфатов марганца

Исходным сырьем для получения поли- и силикополифосфатов марганца, также как и для фосфатов цинка, могут являться соли, оксиды и марганецсодержащие техногенные отходы в составе которых отсутствует пентаоксид фосфора. Это исключает необходимость исследования ультрафосфатных составов, в связи с чем в работе рассматривались свойства исключительно поли- и силикополифосфатов марганца с  $R=1,0$ . Исследуемыми образцами служили смешанные полифосфаты марганца-натрия с соотношением  $MnO:Na_2O=1:1, 1:2, 1:9$ , а также силикополифосфаты марганца с содержанием оксида кремния 2 –15 мол. %.

Кинетические кривые растворения марганецфосфатных стекол показаны на рисунках 24-25, из которых следует, что полифосфат марганца, также как и полифосфаты кальция и цинка, не содержащие модифицирующих добавок имеет низкую скорость растворения (рисунок 24, кривая 1). Введение как оксида кремния, так и оксида натрия в состав полифосфата марганца повышает его растворимость (рисунки 24-25).

Полученные данные были аппроксимированы методами корреляционного и регрессионного анализов. При этом было установлено, что кинетика растворения стекол удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка с коэффициентами корреляции близкими к единице. Рассчитанные константы скорости растворения синтезированных стекол приведены в таблице 19.

В процессе исследований было также установлено, что процесс растворения поли- и силикополифосфатов марганца, как и цинк- и кальцийсодержащих полифосфатов, сопровождается их гидролитическим расщеплением, конечным продуктом которого является монофосфат (значения степени гидролиза модифицированных полифосфатов марганца приведены в таблице 19).

При этом, как следует из приведенных на рисунке 26 данных, его относительное содержание в растворах со временем снижается, что свидетельствует о том, что скорость гидролиза поли- и силикополифосфатов ниже, чем скорость их растворения.

Таблица 19. Зависимость скорости растворения и степени гидролиза модифицированных полифосфатов марганца от их состава

	Состав фосфата, мол. %					
--	------------------------	--	--	--	--	--

№ образца	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub> в стекле	Содержание водорастворимого SiO <sub>2</sub> , мол.%	Степень полимеризации фосфата, $\bar{n}$	Соотношение Na <sub>2</sub> O:MnO	Константа скорости растворения $K_p \cdot 10^5$ , мин <sup>-1</sup>	Степень гидролиза, $\alpha$ , %
1.	51,05	0,0	48,95	0,0	0,0	42,0	-	0,5	2,8
2.	49,07	0,0	45,93	5,0	2,3	28,5	-	0,9	5,2
3.	46,01	0,0	43,99	10,0	4,3	11,0	-	6,5	8,8
4.	43,28	0,0	41,72	15,0	6,2	7,0	-	10,5	11,1
5.	4,80	45,30	49,96	0,0	0,0	78,0	9:1	121,0	0,5
6.	16,87	33,84	49,29	0,0	0,0	72,0	2:1	27,9	0,7
7.	24,37	26,73	48,90	0,0	0,0	61,0	1:1	18,0	0,7

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> водн., отн. %

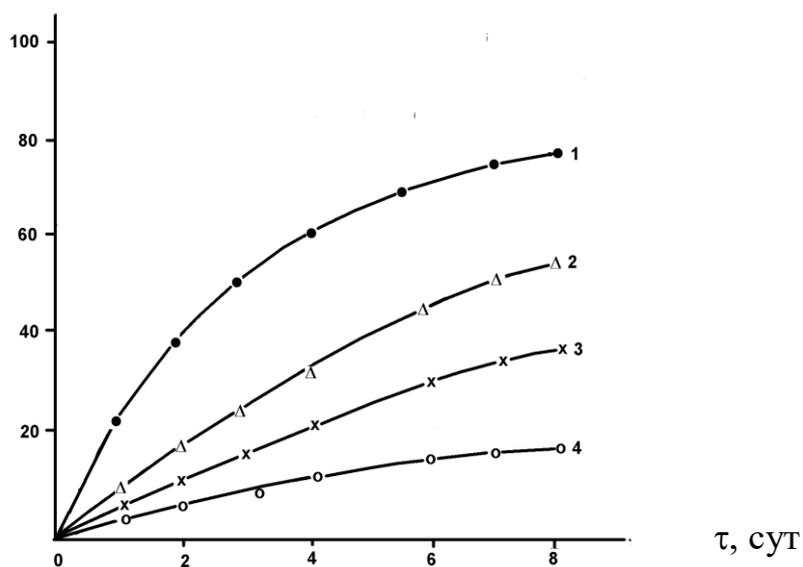


Рис. 24. Кинетические кривые процесса растворения полифосфата марганца (1) и силикополифосфатов на его основе. Содержание SiO<sub>2</sub> в стекле (мол. %): 1 – 0,0; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 15,0

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> водн., отн. %

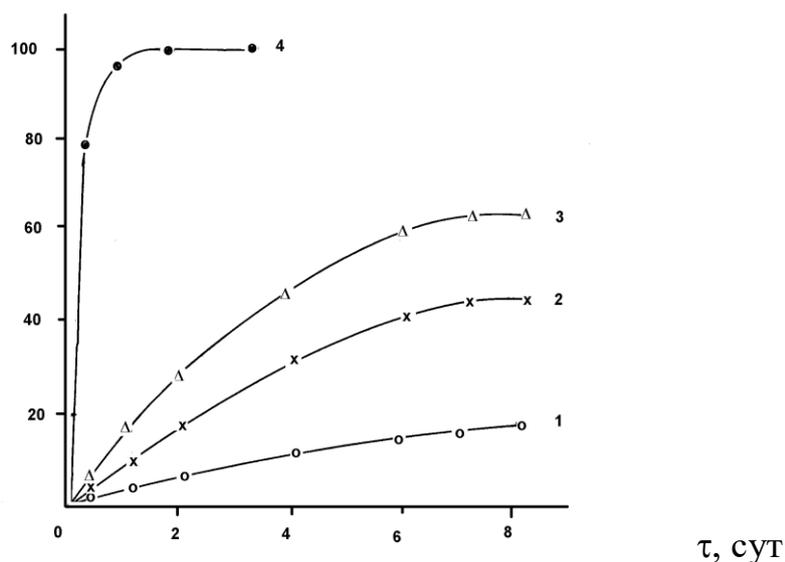


Рис. 25. Кинетические кривые процесса растворения смешанных полифосфатов натрия-марганца.  
Соотношение  $MnO:Na_2O$  соответственно: 2 – 1:1; 3 – 1:2; 4 – 1:9;  
1 –  $Mn(PO_3)_2$ .

$\alpha$ , отн. %

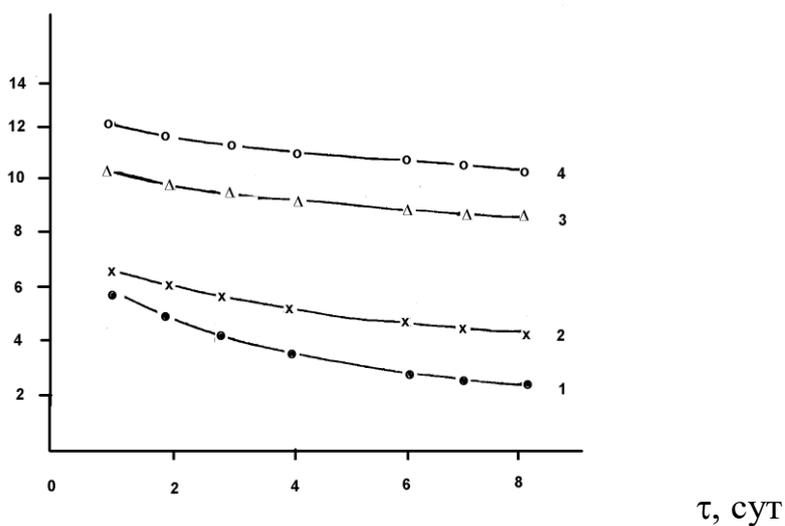


Рис. 26. Зависимость степени гидролиза поли- и силикополифосфатов марганца от времени и состава стекла: 1 – полифосфат марганца; силикополифосфаты марганца с содержанием  $SiO_2$  (мол. %) соответственно: 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 15,0

Таким образом, в результате анализа приведенных выше экспериментальных данных выявлены наиболее общие закономерности

процессов растворения и гидролиза модифицированных конденсированных фосфатов кальция, цинка и марганца. Установлено, что кинетика растворения всех синтезированных стекол удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. При этом скорость растворения зависит от структуры исходных фосфатов (R), количества и природы введенных модификаторов и условий синтеза.

Не модифицированные полимерные фосфаты поливалентных металлов характеризуются низкой растворимостью в воде - константы скорости их растворения при 20°C не превышают величину порядка  $0,5-1,0 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>. Введение модифицирующих добавок в виде оксидов кремния и натрия увеличивает константы скорости растворения соответственно на 2 и 3 порядка. При этом, с ростом концентрации оксида кремния рН растворов как поли-, так и ультрафосфатных стекол снижается, а с увеличением содержания оксида натрия – растет.

Относительное количество встроившегося в фосфатную структуру оксида кремния увеличивается с ростом степени перегрева расплава над ликвидусом и уменьшением R. Одновременное введение в состав синтезированных стекол обоих модификаторов приводит к синергетическому эффекту, в результате которого растворимость натрийсодержащих силикополифосфатов в 3-5 раз выше, чем у полифосфатов, модифицированных только оксидом натрия, либо только оксидом кремния.

В отличие от линейных полифосфатов кальция процесс растворения стекол ультрафосфатного состава протекает в две стадии. Первая - индукционный период связан с набуханием образцов в результате взаимодействия воды с точками разветвления и их гидролизом с образованием фосфорной кислоты. На второй стадии, связанной с растворением полифосфатных цепочек, скорость растворения помимо других факторов, зависит и от количества выделившейся на первой стадии свободной фосфорной кислоты.

В результате суммарная скорость процесса растворения стекол ультрафосфатного состава сопоставима (для R=0,90), либо превышает (для R=0,75-0,86) скорость растворения полимерных фосфатов.

Процесс растворения всех синтезированных фосфатов сопровождается их гидролитическим расщеплением, идущим с конца цепи с отрывом монофосфат-ионов. Скорость гидролиза значительно ниже скорости растворения, так как относительная концентрация в растворе монофосфат-ионов с увеличением продолжительности эксперимента падает. При этом степень гидролиза исходных бескремниевых полифосфатов на 1-2 порядка ниже, чем у силикофосфатов на их основе.