

5.2 Материальный расчет процесса получения стеклообразного кальцийсодержащего ингибитора коррозии металлов для водных сред и раствора фосфатирования

Расчеты вели на 1000 кг товарного стеклообразного ингибитора коррозии. Для расчета были приняты следующие исходные данные:

1. В шлаке циклонных печей содержится (мас.%): P_2O_5 – 62,1; CaO – 17,0; SiO_2 – 13,9; MgO – 2,0; $\Sigma(Al, Fe)_2O_3$ – 5,0.
2. Расход воды на получение фосфатирующего раствора равен 10 литров на 1 кг фосфорного шлака.
3. Потери воды за счет испарения в реакторе при выщелачивании составляют 4,5% от массы введенных реагентов.
4. В фосфатирующем растворе содержится (мас.%): P_2O_5 – 14,0; CaO – 3,7; SiO_2 – 1,8; MgO – 0,9.
5. Влажность осадка после нутч-фильтра – 6%.

Выщелачивание шлака циклонных печей

Загружено в реактор:		Получено:	
Шлак	- 0,446 т	Пульпа	- 1,281 т
Вода	- 0,895 т	Потери	- 0,060 т
<hr/>		<hr/>	
Всего:	1,341 т	Всего:	1,341 т

Фильтрация пульпы и получение фосфатирующего концентрата

Поступило на фильтр:		Получено:	
Пульпа	- 1,281 т	Фосфатирующий концентрат	- 0,982 т
		Нерастворимый осадок	- 0,299 т
<hr/>		<hr/>	
Всего:	1,281 т	Всего:	1,281 т

Получение стеклообразного кальцийсодержащего силикополифосфатного ингибитора коррозии

Поступило в плавитель:		Получено:	
Шлак	- 0,446 т	Ингибитор	- 1,0 00т
Осадок после фильтра	- 0,299 т	Потери	- 0,054 т
Триполифосфат натрия	- 0,309 т		
<hr/>		<hr/>	

Всего: 1,054 т

Всего: 1,054 т

Таким образом, расход сырья на 1 тонну товарного кальцийсодержащего силикополифосфатного ингибитора коррозии металлов составляет:

Шлак циклонных печей - 0,892 т
Вода - 0,895 т
Триполифосфат натрия - 0,309 т

Схема материальных потоков разработанной технологии показана на рисунке 55, а сводный материальный баланс процесса получения фосфатирующих растворов и силикополифосфатов кальция-натрия рассчитанный на 1 тонну стеклообразного продукта, представлен в таблице 31.

Таблица 31. Сводный материальный баланс процесса получения фосфатирующего раствора и силикополифосфатов кальция-натрия рассчитанный на 1 тонну стеклообразного продукта

Приход	Количество, тонн	Расход	Количество, тонн
Шлак для фосфатирующего раствора	0,446	Фосфатирующий концентрат	0,982
Вода на выщелачивание шлака	0,895	Стеклообразный силикополифосфат	1,000
Шлак на плавление	0,446	кальция-натрия	
Трифосфат натрия	0,309	Потери	0,114
<hr/> Итого:	<hr/> 2,096	<hr/> Итого:	<hr/> 2,096

Шлак – 0,446 т

Вода – 0,895 т

M_2O_3 – 0,022 т
 MgO – 0,009 т
 CaO – 0,076 т
 SiO_2 – 0,062 т



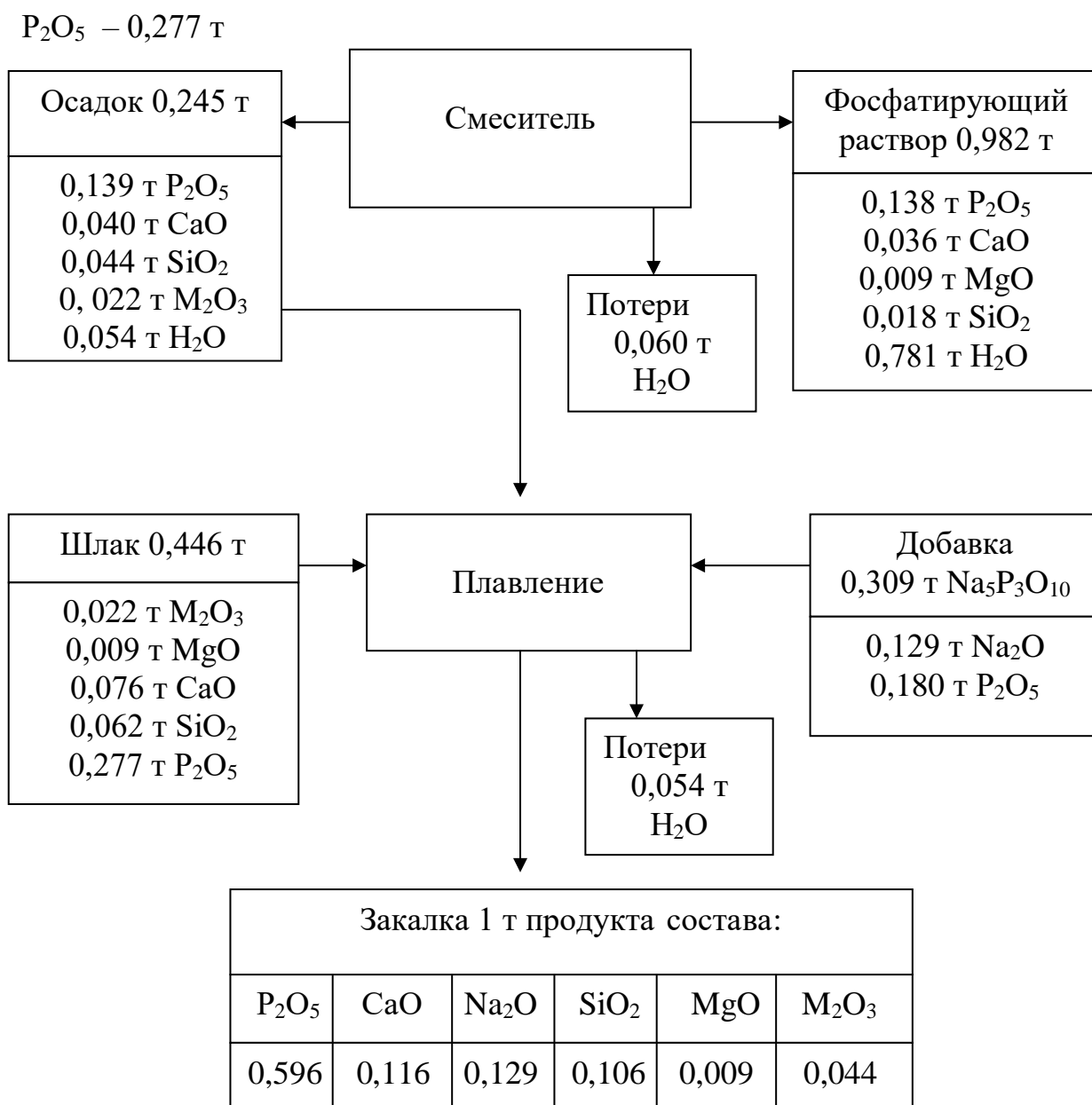


Рис. 55. Схема материальных потоков технологии силикофосфатных ингибиторов на основе шлака циклонных печей

5.3 Технологические основы производства силикополифосфатных ингибиторов коррозии на основе шлаков силикомарганца

В основе производства марганецсодержащих силикополифосфатных ингибиторов лежит получение дигидромонофосфата марганца и его последующая термическая поликонденсация в смеси с кремнийсодержащим компонентом. Источником дигидромонофосфата марганца могут служить техногенные отходы, и, в частности, шлаки силикомарганца.

Для исследований были отобраны представительные партии шлаков: шлак №1 – отход Ермаковского завода ферросплавов и шлак № 2 – отход опытного производства феррофосфора АО «Химпром», химический состав которых приведен в таблице 1 (глава 2). Согласно данным химического анализа данные шлаки можно отнести к системе $MnO-CaO-MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$.

Из результатов рентгенофазового анализа (рисунок 56) следует, что преобладающей фазой шлака № 2 является метасиликат марганца $MnSiO_3$, кроме того в шлаке в небольших количествах содержится сульфид MnS и оксиды марганца MnO и железа Fe_2O_3 . Также присутствует силикат кальция состава $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$. В шлаке № 1 в отличие от шлака № 2 часть марганца входит в состав сложного алюмосиликата $(Mn, Ca)_3(Fe, Al)_2(SiO_4)_3$.

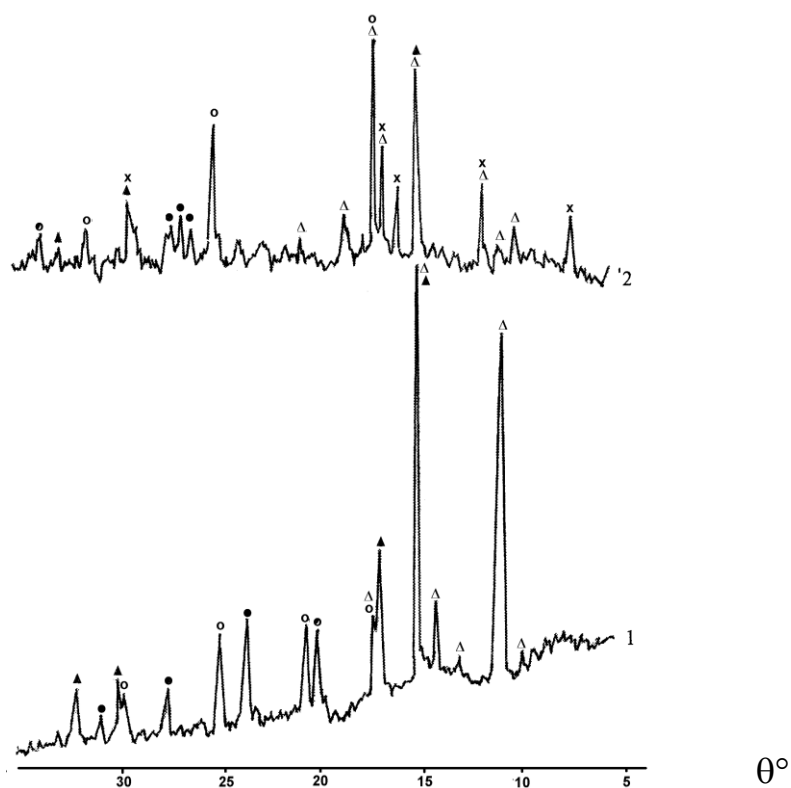


Рис. 56. Рентгенограммы шлаков силикомарганца: 1 – шлак № 1; 2 – шлак № 2.

Δ – $MnSiO_3$; \blacktriangle – $(Mn, Ca)_2(Fe, Al)_3 \cdot (SiO_4)_3$; \odot – MnO ;

\circ – α - Fe_2O_3 ; X – $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; \bullet – β - MnS

Из анализа полученных данных также следует, что более концентрированным по оксиду марганца - MnO является второй образец.

Исходя из состава шлака, можно предложить два возможных варианта его утилизации. Первый заключается в смешивании шлака с фосфорной кислотой с последующей термической дегидратацией, плавлением и закалкой расплава для фиксации стеклообразного состояния.

Однако, этот вариант требует повышенных энергетических затрат, так как температура плавления шлака силикомарганца 1350-1400°C. К тому же, при этих температурах заметно возрастают потери P_2O_5 в газовую фазу.

Второй вариант предусматривает предварительную экстракцию марганца из шлака фосфорной кислотой в виде дигидрофосфата. Данный вариант, учитывая экономическую и технологическую целесообразность, был выбран за базовый.

Шлаки предварительно измельчали, растирали до определенной степени дисперсности (~0,15 мм) и исследовали кинетику извлечения марганца в растворах фосфорной кислоты различной концентрации в зависимости от времени и температуры. Исследования проводили в статических условиях при температурах 25, 45 и 75°C. Концентрация фосфорной кислоты при этом составляла от 1 до 35%. Отношение Т:Ж принимали равным 1:100. Степень извлечения марганца из шлаков определяли аналитически [246].

Экстракцию шлаков растворами фосфорной кислоты при 25°C проводили в течение четырех суток. Из полученных данных (рисунок 57) следует, что с возрастанием концентрации кислоты степень извлечения марганца из шлаков повышается. В результате в жидкую фазу из шлака № 1 переходит до 83%, а из шлака № 2- до 100% содержащегося в них марганца.

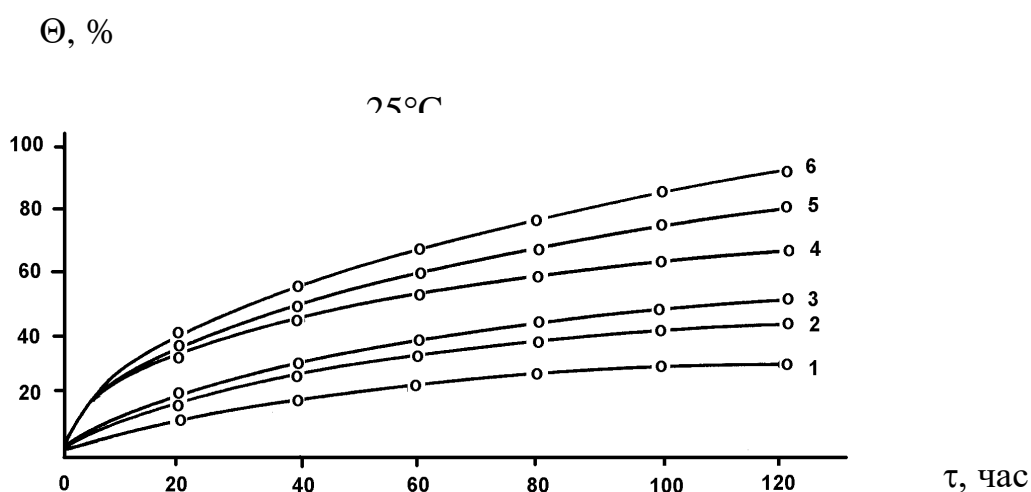


Рисунок 57 – Степень извлечения марганца из шлаков силикомарганца фосфорной кислотой различной концентрации при 25°C.

Концентрация раствора фосфорной кислоты (%): 1 – 1,0; 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10,0; 5 – 24,0; 6 – 35,0.

Несмотря на довольно высокую степень извлечения марганца, длительность процесса извлечения (96 часов) не позволяет рекомендовать его к промышленному производству, и поэтому дальнейшие исследования проводили при температурах 45 и 75 °C. Полученные данные представлены на рисунках 58 и 59. Из анализа представленных результатов следует, что с

повышением температуры скорость процесса извлечения марганца в виде дигидрофосфата резко возрастает. При этом из шлака № 1 при 45°C в жидкую фазу переходит только 50% марганца, а при 75°C степень извлечения достигает 70% (рисунок 58, 59). Та же величина для шлака № 2 составляет - 80 и 100% соответственно. Такое различие в степени извлечения, очевидно, обусловлено фазовым составом шлаков. Метасиликат марганца лучше растворим в фосфорной кислоте, чем алюмосиликат кальция-марганца, входящий в состав шлака №1.

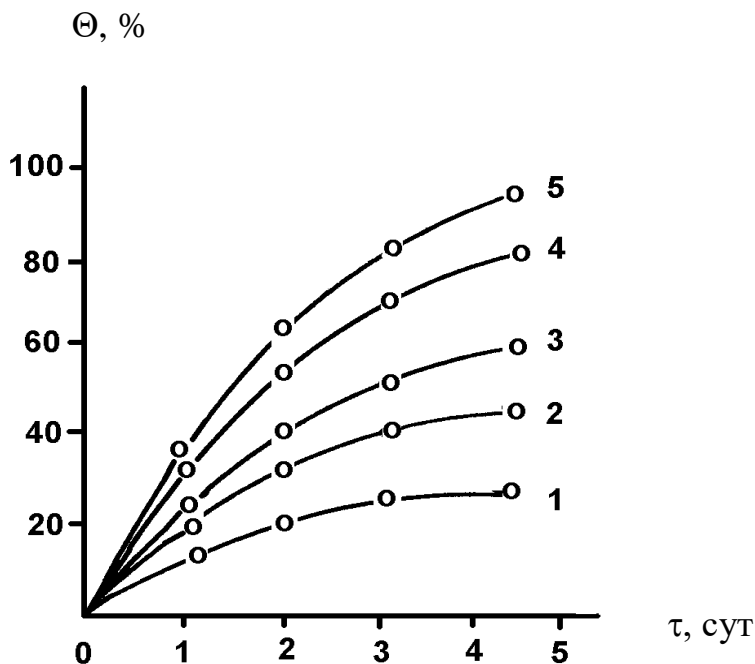


Рис. 58. Степень извлечения марганца из шлаков силикомарганца фосфорной кислотой различной концентрации при 45°C.

Концентрация раствора фосфорной кислоты (%): 1 – 1,0; 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10,0; 5 – 24,0.

Также необходимо отметить, что при экстракции 24%-ным раствором фосфорной кислоты уже в первые часы наблюдается 100% переход марганца в жидкую фазу. Однако, раствор, получающийся в данном случае содержит 10% $Mn(H_2PO_4)_2$ и 90% H_3PO_4 . То есть, содержание свободной фосфорной кислоты довольно высокое.

Θ, %

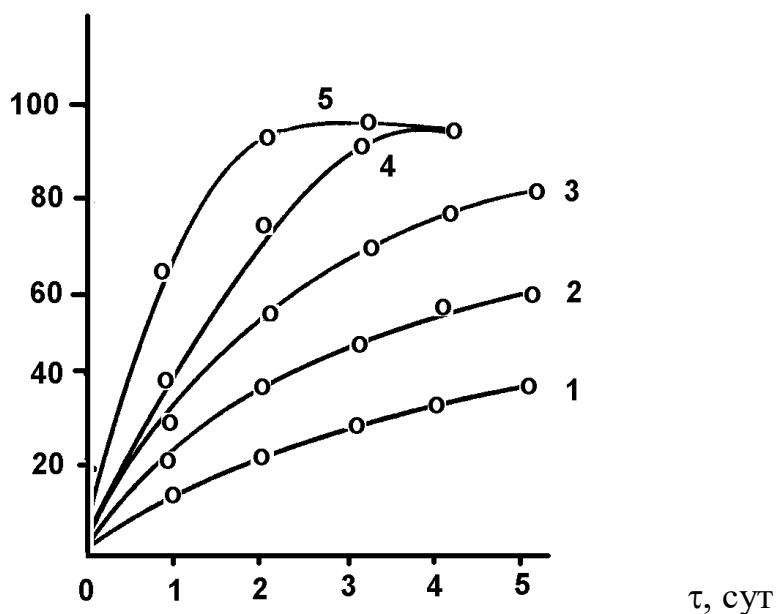


Рис. 59. Степень извлечения марганца из шлаков силикомарганца фосфорной кислотой различной концентрации при 75°C. Концентрация раствора фосфорной кислоты (%): 1 – 1,0; 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10,0; 5 – 24,0.

Если использовать такой раствор в качестве раствора фосфатирования, то будет происходить подтравливание поверхности металла, в результате чего будут ухудшаться защитные свойства пленок. Использование же этого раствора в качестве ингибиторов коррозии также не эффективно, поскольку приходится использовать большое количество нейтрализующего реагента - соды или извести, что также повлечет за собой ухудшение защитных свойств получаемых продуктов.

Известно [162], что оптимальное соотношение дигидрофосфата марганца к свободной фосфорной кислоте должно составлять 7:1-8:1, поэтому нами дополнительно были проведены исследования по выбору оптимального отношения Т:Ж при извлечении фосфата марганца из марганецсодержащих отходов фосфорной кислотой. Концентрация фосфорной кислоты была выбрана равной 24 масс.%, температура – 75°C (рисунок 59), а содержание твердой фазы увеличено до Т:Ж=1:50; 1:20; 1:15 и 1:10. Поскольку степень извлечения марганца из шлака № 2 выше, то далее в исследованиях использовали только эти образцы. Полученные данные представлены на рисунке 60, исходя из которых в качестве оптимального соотношения твердой и жидкой фаз было выбрано Т:Ж= 1:10, при котором степень извлечения марганца за 180 минут составляет 98%.

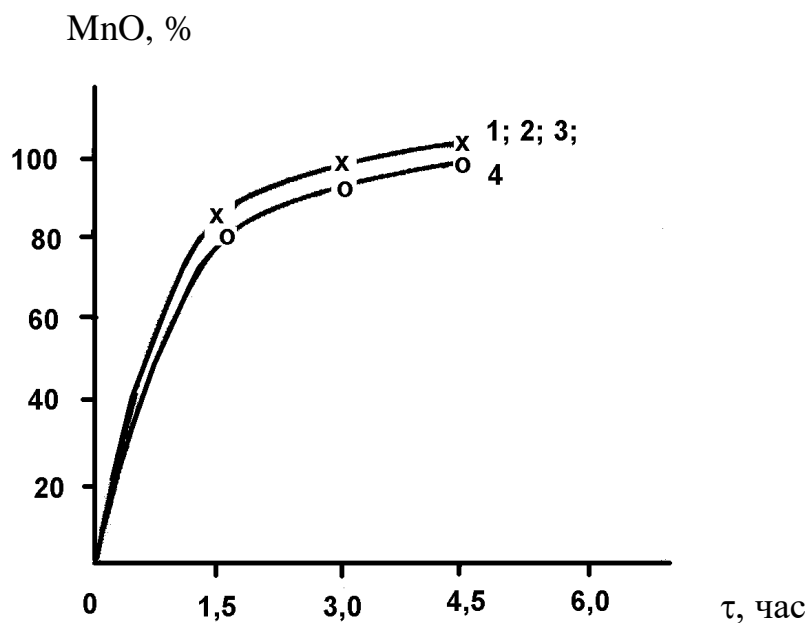


Рис. 60. Зависимость степени извлечения марганца из силикомарганца от соотношения Т:Ж и времени извлечения.
Соотношение Т:Ж=1 – 1:100; 2 – 1:50; 3 – 1:20; 4 – 1:10.

При этом, соотношение суммарного содержания в растворе свободной фосфорной кислоты и дигидрофосфата марганца, обуславливающее его общую кислотность ($K_{\text{общ}}$) к содержанию свободной кислоты (свободная кислотность – $K_{\text{общ}}$) составляет $K_{\text{общ}}/K_{\text{своб}}=7,75$, что соответствует требованиям, предъявляемым к растворам фосфатирования.

На основании проведенных исследований можно предложить следующий способ получения дигидрофосфата марганца из отходов производства феррофосфора – шлаков силикомарганца. Размельченный силикомарганец загружается в реактор с мешалкой, оборудованный рубашкой с подогревом. Туда же подается 24%-ная фосфорная кислота, при этом соотношение должно составлять Т:Ж = 1:10. Средняя продолжительность пребывания реагентов в реакторе равна 2,5 - 3,0 часа.

Температура пульпы при этом должна быть не менее 75°C . Полученную таким образом суспензию далее фильтруют через барабанный вакуумный фильтр и получают раствор, основной составляющей которого является дигидрофосфат марганца. Технологическая схема предложенного процесса представлена на рисунке 61. Данный раствор по своим характеристикам близок к раствору фосфатирования типа «Мажеф» и был апробирован в лабораторных условиях для нанесения фосфатных антикоррозионных покрытий на нелегированную сталь марки Ст3.

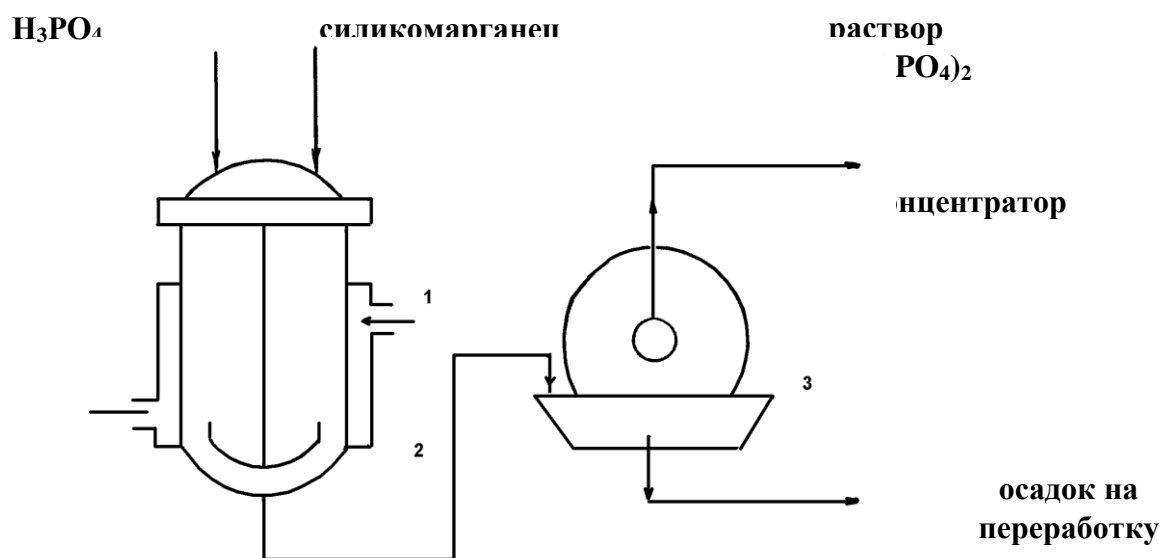


Рис. 61. Технологическая схема получения фосфатирующих растворов из шлаков силикомарганца: 1 – реактор с мешалкой; 2 – нагревательная рубашка; 3 – барабанный вакуумный фильтр.

Для этого образцы с площадью рабочей поверхности 20 см^2 помещали в раствор полученного фосфатирующего концентрата при различных температурах и времени выдержки. Защитные свойства нанесенных покрытий, определенные при помощи капельной пробы Акимова [257], представлены в таблице 32.

Таблица 32. Защитные свойства фосфатных покрытий, нанесенных на стальные образцы марганецсодержащим фосфатирующим концентратом

Раствор фосфатирования	Температура раствора, °С	Время формирования покрытия, мин	Защитное действие покрытия, сек
Фосфатирующий концентрат на основе шлака силикомарганца	75	18	370
	75	12	370
	75	6	380
	70	18	370
	70	12	365
	70	6	355
Фосфатирующий концентрат «Мажеф»	75	18	335
	75	12	325
	75	6	315

Как видно из полученных данных (таблица 32) предлагаемый раствор фосфатирования, полученный на основе шлаков силикомарганца, позволяет в 1,2 раза увеличить срок службы фосфатного покрытия.

Разработанная технология марганецсодержащего фосфатирующего концентрата защищена патентом РК № 10565 от 10.08.2004.

В дальнейших исследованиях были изучены антикоррозионные свойства марганецсодержащих силикополифосфатных ингибиторов, полученных путем смешения раствора дигидрофосфата марганца с диоксидом кремния, нейтрализации остаточной свободной H_3PO_4 гидроксидом натрия, сушке полученной пульпы и плавлении полупродукта при $1100^{\circ}C$.

Исследования ингибирующей способности силикополифосфатов марганца, полученных на основе шлаков силикомарганца проводили гравиметрическим методом, согласно методике [254] в статических условиях при комнатной температуре. В качестве исследуемых образцов использовали стальные пластины (Ст 20) с размерами $15 \times 48 \times 0,5$ мм. Концентрация растворов в пересчете на P_2O_5 в исследуемых растворах изменялась от 2,0 до 10,0 мг/л.

Все растворы готовили на водопроводной воде ($Ж_{H_2O}=4,4$ мг-экв/л; $Щ_{H_2O}=3,0$ мг-экв/л; pH 7,0-8,0). Для количественной оценки защитной способности синтезированных фосфатов проводили контрольные испытания в водопроводной воде без добавок. О коррозионной стойкости стали в испытуемых растворах судили по скорости коррозии стали и степени защитного действия (глава 2).

Результаты проведенных исследований (таблица 33, рисунки 62,63) свидетельствуют о том, что продукты, полученные на основе шлаков силикомарганца, во всей области исследуемых концентраций проявляют себя как ингибиторы коррозии. С увеличением их концентрации в растворах резко падает скорость коррозии и соответственно увеличивается защитный эффект.

Исходное сырье в виде шлаков силикомарганца и 24 %-ной экстракционной фосфорной кислоты поступает в реактор 1 при соотношении Т:Ж = 1:10. Образующаяся в реакторе 1 пульпа поступает на барабанный вакуумный фильтр 2, где отделяется нерастворимый остаток. Полученный раствор далее затаривается в виде товарного продукта - раствора фосфатирования типа "Мажеф", либо используется в качестве исходного сырья для производства ингибиторов.

Для получения стеклообразных марганецсодержащих силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов остаточная кислотность фильтрата нейтрализуется содой в баке-нейтрализаторе, и обводненный полупродукт подается в сушилку 4, где при температуре $150-200^{\circ}C$ образуется безводный полупродукт, который поступает в емкость-

накопитель 5, в которую через дозатор 6 подается кремнийсодержащий компонент.

Таблица 33. Ингибирующие свойства силикополифосфатов марганца, полученных из шлаков силикомарганца при 25°C в статических условиях.

Время испытаний 30 суток

Концентрация фосфатов в растворе, мг/л	Масса образца, г			Потеря массы образца, мг	Скорость коррозии, $V_{кор.}$, мг/см ² ·сут	Степень защиты, Z, %
	до опыта	после опыта	после удаления кор.отл.			
2,0	3,5597	3,5843	3,5236	36,05	0,240	17,2
5,0	3,7120	3,7172	3,7006	11,45	0,076	73,8
10,0	3,4988	3,5024	3,4935	5,25	0,035	87,9
H ₂ O контроль	3,6465	3,6862	3,6100	36,50	0,290	0,0

$V_{кор}$, мг/см²·сут

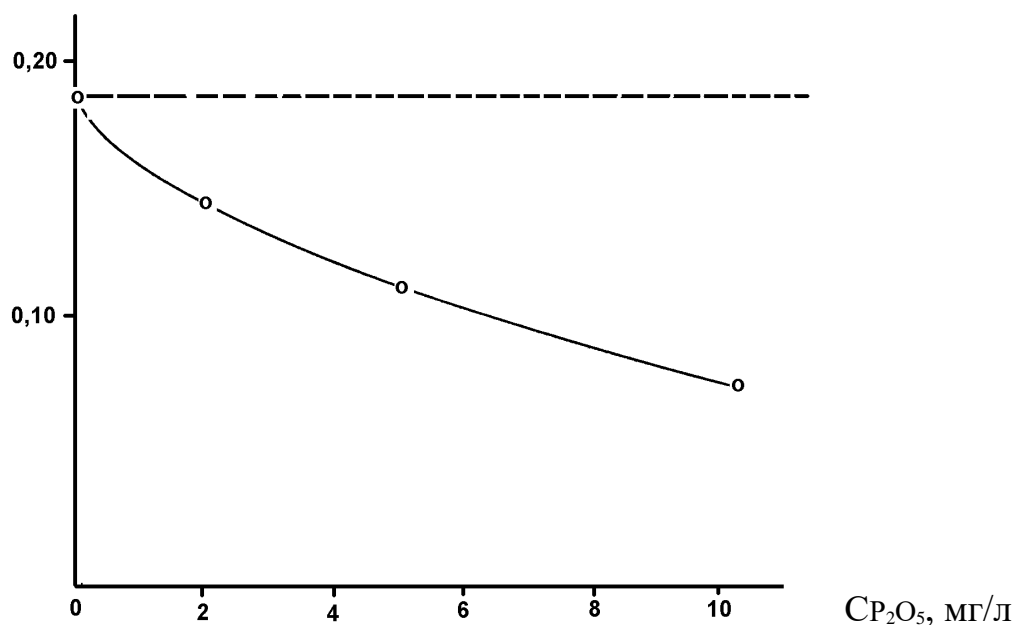


Рис. 62. Зависимость скорости коррозии стали от концентрации ингибиторов, полученных на основе шлаков силикомарганца

$\Sigma gFe^{+2}/S$, мг

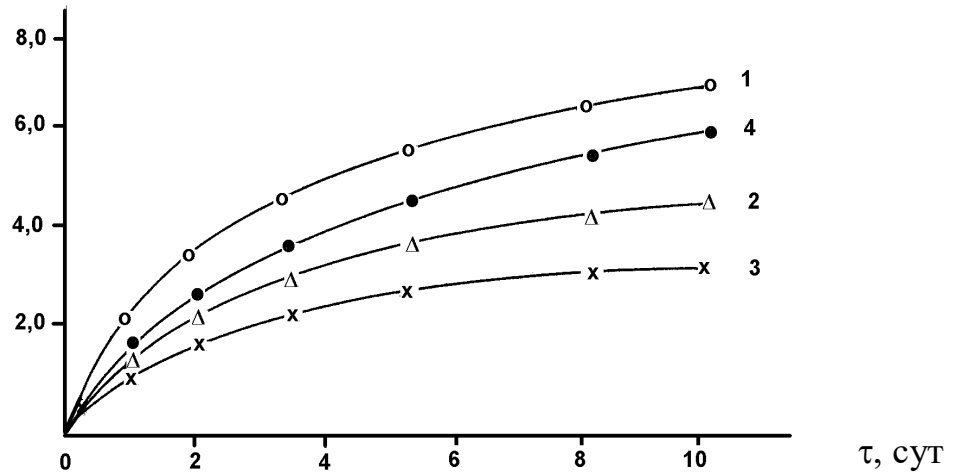


Рис. 63. Кинетика перехода окислившегося железа в растворы ингибиторов, полученных на основе шлаков силикомарганца.

Концентрация P_2O_5 в растворах (мг/л): 1 – 2,0; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – вода без добавок (контроль).

Откорректированный по составу полупродукт подается в отражательную плавильную печь 7. Расплав подвергается закалке на водоохлаждаемых вальцах 8 для фиксации стеклообразного состояния и поступает в бункер готового продукта 9. Полученный продукт представляет собой стеклообразные пластинки сиреневого цвета, с содержанием основных компонентов в продукте (мас.%): MnO - 27,35; Na_2O - 3,30; P_2O_5 - 67,00; SiO_2 - 2,35.

На ОАО "Тараз-Фосфор" в цехе № 6 по предложенной технологии на опытном участке была наработана партия силикополифосфата марганца в количестве 1,2 т. (акт прилагается). Нароботка производилась по следующей схеме (рисунок 64).