

## 1.4 Материальный расчет процесса получения стеклообразных ингибиторов коррозии металлов и фосфатирующих растворов на основе шлаков силикомарганца

Расчеты проведены на 1000 кг исходного шлака силикомарганца. Для расчета, исходя из вышеприведенных исследований, были приняты следующие исходные данные:

1. В шлаке силикомарганца содержится (мас.%):  $MnO - 48,5$ ;  $CaO - 19,2$ ;  $SiO_2 - 28,5$ ; сульфиды  $- 0,6$ .

2. В 24 %-ной экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК) ( $d=1,153 \text{ г/см}^3$ ) содержится (мас.%):  $CaO - 0,12$ ;  $MgO - 0,28$ ;  $SiO_2 - 0,16$ ;  $\Sigma(Al, Fe)_2O_3 - 0,27$ .

3. Расход ЭФК на извлечение катиона марганца в виде дигидрофосфата и получение раствора фосфатирования равен  $8,7$  литров на  $1$  кг шлака, при отношении Т:Ж = 1:10.

4. Фосфатирующий раствор содержит (мас.%):  $Mn(H_2PO_4)_2 - 16,0 \div 17,0$ ;  $\Sigma(Ca, Mg)(H_2PO_4)_2 - 10,3$ ;  $\Sigma(Al, Fe)(H_2PO_4)_3 - 2,8$ ;  $H_3PO_4(\text{своб.}) - 4,6$ .

5. Потери воды за счет испарения в реакторе при экстракции дигидрофосфата марганца из шлака  $- 4,5\%$  от массы введенных реагентов.

6. Соотношение  $Na_2O:MnO$  в конечном стеклообразном ингибиторе коррозии металлов равно 1:1.

### *Получение фосфатирующего раствора:*

#### **Экстракция дигидрофосфата марганца из шлака силикомарганца экстракционной фосфорной кислотой**

Загружено в реактор-смеситель:		Получено:	
Шлак силикомарганца	- 1000 кг	Пульпа	- 10498 кг
ЭФК, 24 %-ный раствор	- 10000 кг	Потери:	
		$H_2S$	- 7 кг
		$H_2O$	- 495 кг
<hr/>		<hr/>	
Всего:	11000 кг	Всего:	11000 кг

#### **Фильтрация пульпы и получение фосфатирующего марганецсодержащего фосфатирующего раствора**

Поступило на фильтр:		Получено:	
Пульпа	- 10498 кг	Фосфатирующего раствора	- 10193 кг
		нерастворимого осадка	- 305 кг

---

Всего: 10498 кг

---

Всего: 10498 кг

Таким образом, расход сырья на 1 тонну фосфатирующего марганецсодержащего раствора составит:

Шлак силикомарганца - 0,098 т  
ЭФК - 0,980 т

***Получение ингибитора коррозии металлов:***

**Экстракция дигидрофосфата марганца из шлака силикомарганца  
экстракционной фосфорной кислотой**

Загружено в реактор:  
Шлак силикомарганца - 1000 кг  
ЭФК, 24 %-ный раствор - 8173 кг

Получено:  
Пульпа - 8754 кг  
Потери:  
H<sub>2</sub>S - 7 кг  
H<sub>2</sub>O - 412 кг

---

Всего: 9173 кг

---

Всего: 9173 кг

**Фильтрация пульпы и получение фосфатирующего  
марганецсодержащего концентрата**

Поступило на фильтр:  
Пульпа - 8754 кг

Получено:  
Фосфатирующий  
концентрат - 8453 кг  
Нерастворимый  
осадок - 301 кг

---

Всего: 8754 кг

---

Всего: 8754 кг

**Упаривание и сушка полупродукта**

Поступило в сушилку:  
Фосфатирующий  
концентрат - 8453 кг

Получено:  
Безводный  
полупродукт - 2964 кг  
Потери - 5489 кг

---

Всего: 8453 кг

---

Всего: 8453 кг

## Получение стеклообразного марганец-натрий содержащего ингибитора

Поступило в плавитель:		Получено:	
Безводный полупродукт	- 2964 кг	Ингибитор	- 5410 кг
Трифосфат натрия	- 2587 кг	Потери	- 442 кг
Диоксид кремния	- 301 кг		
Всего: 5852 кг		Всего: 5852 кг	

Таким образом, расход сырья на 1 тонну товарного стеклообразного марганецсодержащего ингибитора коррозии металлов составит:

Шлак силикомарганца	- 0,185 т
ЭФК, 24%-ный раствор	- 1,510 т
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	- 0,478 т

Схемы материальных потоков процессов получения марганецсодержащих фосфатирующих растворов и силикополифосфатных ингибиторов показаны на рисунках 65, 66, а сводный материальный баланс представлен в таблицах 34, 35.

ЭФК – 10000 кг

Шлак силикомарганца – 1000 кг

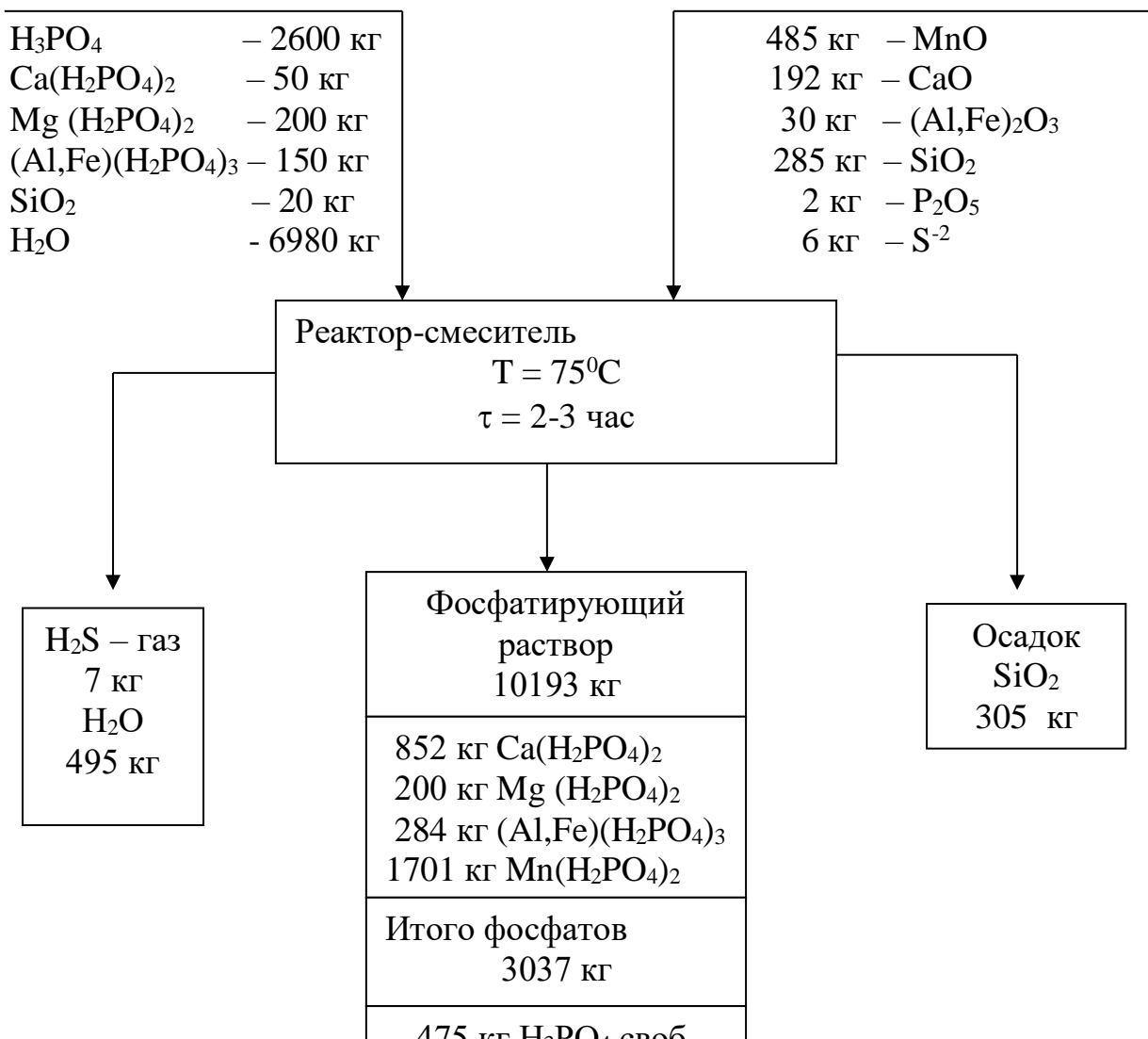


Рис. 65. Схема материальных потоков технологии фосфатирующих растворов на основе шлаков силикомарганца  
 ЭФК – 8173 кг Шлак силикомарганца – 1000 кг

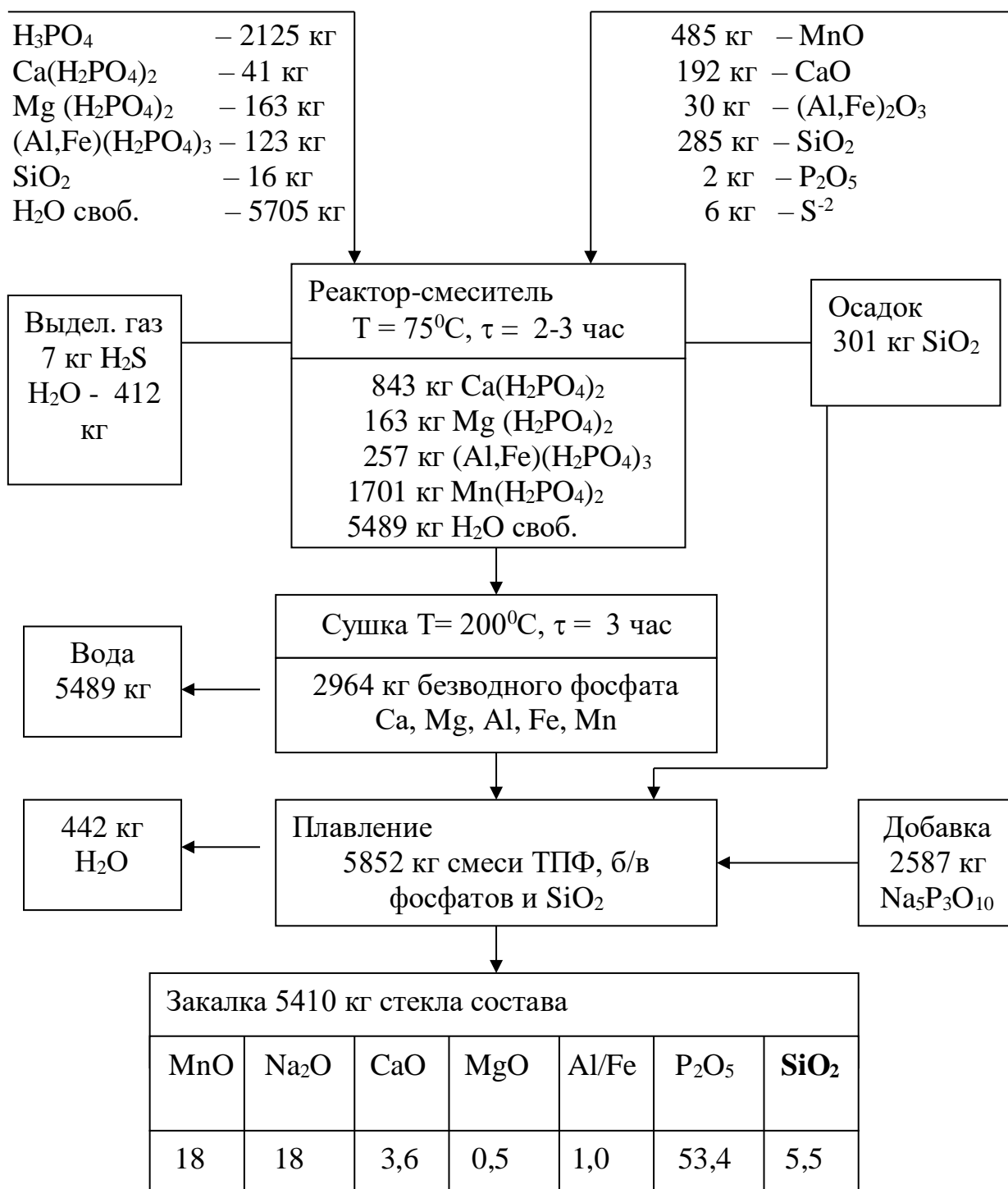


Рис. 66. Схема материальных потоков технологии силикофосфатных ингибиторов на основе шлаков силикомарганца

Таблица 34. Сводный материальный баланс процесса получения марганецсодержащего фосфатирующего раствора при переработке 1 тонны шлака силикомарганца

Приход	Количество, тонн	Расход	Количество, тонн
1. Шлак для фосфатирующего раствора	1,0	1. Фосфатирующий раствор	11,654
2. Экстракционная фосфорная кислота	11,53	2. Диоксид кремния	0,305
		3. Сероводород	0,007
		4. Вода	0,564
<u>Итого:</u>	<u>12,53</u>	<u>Итого:</u>	<u>12,53</u>

Таблица 35. Сводный материальный баланс процесса получения марганецсодержащего силикополифосфатного ингибитора коррозии

Приход		Выход	
Наименование	Кол-во, кг	Наименование	Кол-во, кг
1. ЭФК	8173	1. Ингибитор СПФ-1	5410
2. Шлак силикомарганца	1000	2. Вода	6343
3. Модифицирующая добавка $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	2587	3. $\text{H}_2\text{S}$	7
<u>Итого:</u>	<u>11760</u>	<u>Итого:</u>	<u>11760</u>

### 1.5 Технологические основы производства цинксодержащих силикополифосфатных ингибиторов коррозии

В основе процесса получения цинксодержащих силикополифосфатов, так же как и вышеописанных кальций- и марганецсодержащих ингибиторов, лежит

кислотно-термический процесс переработки сырья на конденсированные фосфаты. При этом, цинксодержащее сырье может быть представлено либо оксидом, либо солями цинка (карбонаты, сульфаты), либо отходами металлургического производства, из которых цинк может быть экстрагирован фосфорной кислотой в виде дигидрофосфата, как было рассмотрено выше для силикополифосфатов марганца.

Нами предложена следующая технологическая схема процесса получения (рисунок 67), согласно которой цинксодержащее сырье в виде оксида цинка (1) и экстракционная фосфорная кислота (4) через дозирующие устройства (2) и

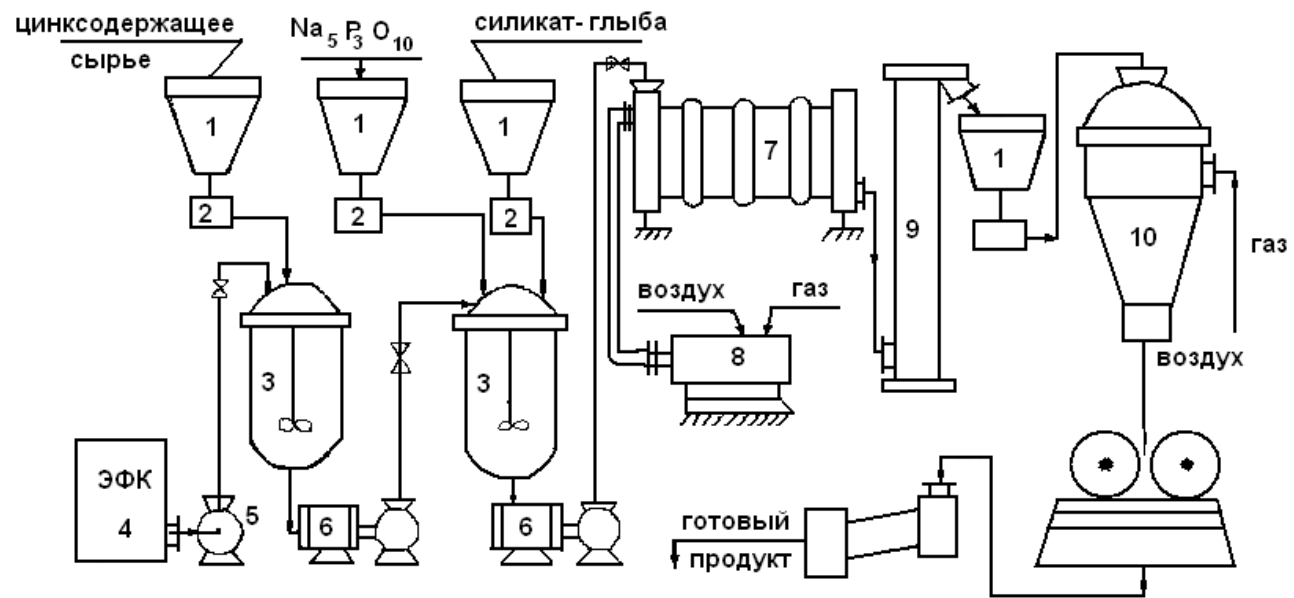


Рис. 67. Технологическая схема процесса получения силикополифосфатов цинка-натрия: 1 – расходные бункера; 2 – дозаторы; 3 – реакторы; 4 – емкость для ЭФК; 5 – центробежный насос; 6 – плунжерный насос; 7 – барабанная сушилка; 8 – печь; 9 – элеватор; 10 – плавитель; 11 – вальцы.

подаются в смеситель (3), снабженный лопастной мешалкой. После смешения цинк-фосфатная пульпа плунжерным насосом (6) подается во второй реактор (5) куда одновременно через дозаторы (2) вводятся кремнийсодержащее сырье и модифицирующая добавка в виде трифосфата натрия. Компоненты вводятся в соотношении, обеспечивающим состав эвтектики в системе  $\text{NaPO}_3 - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ :  $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 3,35:1,00:4,35$  (глава 4). Содержание диоксида кремния в шихте -  $5 \div 7$  мол. %.

Полученная пульпа подается плунжерным насосом (6) в сушилку барабанного типа (7). Сушка проводится при температуре  $300-350^\circ\text{C}$  в течение часа. После сушки полупродукт элеватором (9) подается в плавитель (10). Полученный при  $950-1000^\circ\text{C}$  расплав подвергается резкой закалке между водоохлаждаемыми вальцами (11).

Продукт в виде стеклообразных прозрачных пластин измельчается с помощью шаровой мельницы (12) и затаривается.

Согласно предложенной технологической схеме на опытном участке цеха № 6 ОАО «Тараз-Фосфор» была наработана партия силикополифосфатов цинка-натрия в количестве 1,3 тонн (акт опытно-промышленных испытаний прилагается). В процессе наработки была проведена корректировка технологии применительно к действующему оборудованию ОАО «Тараз-Фосфор» и определены оптимальные условия ведения процесса, представленные в таблице 36.

Из анализа разработанных технологических схем получения силикополифосфатов двухвалентных металлов следует, что они отличаются лишь на стадии подготовки к плавлению исходных компонентов шихты, тогда как все остальные операции однотипны (рисунок 68)

Получение ингибиторов на основе фосфорного шлака не требует добавки кремнийсодержащего компонента, так как фосфорный шлак в своем составе уже содержит достаточное количество оксида кремния. Поэтому технология силикополифосфатов в данном случае сводится лишь к операциям смешения фосфорного шлака с щелочным компонентом, плавлением полученной смеси с последующей закалкой расплава с целью фиксации стеклообразного состояния (рисунок 68, линия I).

Производство ингибиторов из солей или оксидов поливалентных катионов включает в себя стадию разложения исходных соединений экстракционной фосфорной кислотой в присутствие водорастворимого силиката. При этом образуются дигидрофосфаты соответствующих металлов и гель кремниевой кислоты.

Полученная пульпа сушится при  $300-400^\circ\text{C}$  в барабанной сушилке, а полупродукт в дальнейшем подвергается плавлению и закалке как и в первом случае (рисунок 68, линия II).



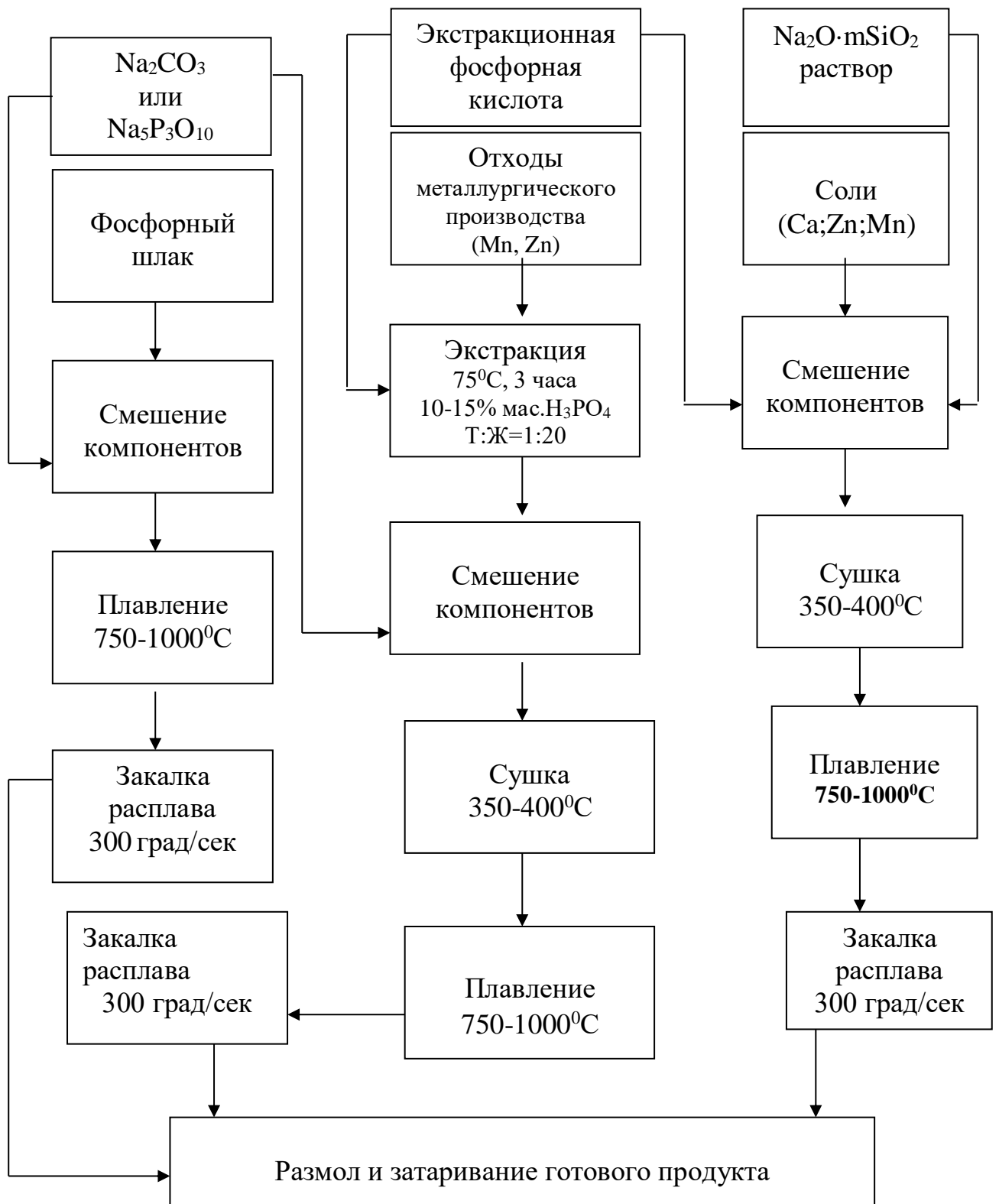


Рис. 68. Универсальная схема получения силикополифосфатных ингибиторов коррозии

Таблица 36. Технологическая карта производства цинксодержащих силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов

Наименование операций	Количество и соотношение реагентов	Температура, °С	Продолжительность операции
Получение дигидрофосфата цинка	$ZnO:H_3PO_4 = 1:1,1$	75	2,5-3,0 час
Смешение $Zn(H_2PO_4)_2$ с натрий- и кремнийсодержащими компонентами	$Na_2O:ZnO:P_2O_5:SiO_2 = 3,35:1,00:4,35:0,10$	Окружающей среды	20-30 мин
Сушка пульпы	-	300-350	60 мин
Плавление полупродукта	-	750-900	30 мин
Закалка продукта	-	-	2-3 сек
Дробление и затаривание			

Полученная пульпа сушится при 300-400<sup>0</sup>С в барабанной сушилке, а полупродукт в дальнейшем подвергается плавлению и закалке как и в первом случае (рисунок 68, линия II).

Технология силикополифосфатов на основе отходов металлургического производства (рисунок 68, линия III) отличается от вышеприведенной схемы лишь стадией экстракции, где происходит извлечение марганца или цинка в виде дигидрофосфатов. Дальнейшие операции – смешение, сушка, плавление и закалка аналогичны выше рассмотренным.

Таким образом, рассмотренная технология является универсальной и пригодной для различных типов исходного сырья, то есть одно и то же оборудование может быть использовано для получения самых различных ингибиторов коррозии металлов как на основе шлаков фосфорного производства, отходов металлургической промышленности, природных солей, так и других видов сырья. В результате можно значительно расширить номенклатуру ингибиторов коррозии металлов для водных сред и решить задачи импортозамещения за счет насыщения внутреннего рынка высокоэффективными и доступными реагентами [263]. Разработанная технология защищена патентом РК № 6713 от 14.08.2003 г.

