

ДГП Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
РГП ЦХТИ МОН РК

УДК 546.184 + 620.193

На правах рукописи

**КАПРАЛОВА ВИКТОРИЯ ИГОРЕВНА**

**Технологические основы получения и применения нового класса  
силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов**

05.17.01 – технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени доктора  
технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук,  
профессор **Джусипбеков У.Ж.**

Республика Казахстан  
Алматы, 2006

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Состав, структура и важнейшие свойства полимерных фосфатов	14
1.2 Способы получения полимерных фосфатов	20
1.3 Технология получения и применения силикофосфатных стекол	27
1.4 Технологические аспекты применения полимерных фосфатов как ингибиторов коррозии металлов в водных средах	32
1.5 Механизм ингибирующего действия полимерных фосфатов	44
1.6 Влияние полифосфатных ингибиторов на бактериальную характеристику воды в системах тепловодоснабжения	47
1.7 Выводы из литературного обзора	50
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа	52
2.2 Методика проведения экспериментов	54
3 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И ГИДРОЛИЗА СИЛИКОПОЛИФОСФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ	73
3.1 Кинетика растворения и гидролиза модифицированных ультра- и полифосфатов кальция	74
3.2 Кинетики растворения и гидролиза модифицированных полифосфатов цинка	89
3.3 Кинетики растворения и гидролиза модифицированных полифосфатов марганца	95
4 ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОПОЛИ- ФОСФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ	101
4.1 Ингибирующие свойства модифицированных ультра- и полифосфатов кальция	102
4.2 Ингибирующие свойства модифицированных полифосфатов цинка	116
4.3 Ингибирующие свойства модифицированных полифосфатов марганца	128
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОПОЛИФОСФАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ	144
5.1 Технологические основы производства силикополифосфатных	

	Стр.
ингибиторов коррозии на основе фосфорных шлаков	144
5.2 Материальный расчет процесса получения стеклообразных ингибиторов коррозии и фосфатирующих растворов на основе фосфорного шлака	162
5.3 Технологические основы производства силикоолифосфатных ингибиторов коррозии на основе шлаков силикомарганца	163
5.4 Материальный расчет процесса получения стеклообразных ингибиторов коррозии металлов и фосфатирующих растворов на основе шлаков силикомарганца	177
5.5 Технологические основы производства цинксодержащих силикополифосфатных ингибиторов коррозии	183
<b>6 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СИЛИКОПОЛИФОСФАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ В ПРАКТИКЕ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>	<b>188</b>
6.1 Опытно-промышленные испытания противокоррозионной обработки воды системы охлаждения держателей электродов электропечи по производству желтого фосфора	188
6.2 Опытно-промышленные испытания противокоррозионной обработки воды в системе поддержания пластового давления нефтепромысла Кумколь	193
6.3 Опытно-промышленные испытания противокоррозионной обработки воды Кызылординского водопровода	199
6.4 Исследование бактерицидных свойств модифицированных полимерных фосфатов	214
6.5 Технология антикоррозионной обработки воды, транспортируемой стальными трубопроводами, силикополифосфатными ингибиторами	217
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>220</b>
Краткие выводы	220
Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов	223
Оценка технико-экономической эффективности внедрения	224
Оценка научного уровня выполненной работы	230
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	<b>231</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	<b>250</b>

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

1. ГОСТ 2874-78. Вода питьевая. – М., 1979. – 179 с.
2. ГОСТ 9.502-82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. – М., 1983. - 17 с.
3. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М., 1985. – с.105.
4. Глава СНиП II-28-73. Защита строительных конструкций от коррозии. Нормы проектирования. – М., 1980. – 45 с.
5. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – М., 1990. – С.101.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ГОСТ – государственный стандарт

МУ – методические указания

ЦНБ – центральная научная библиотека

МПК – международная патентная классификация

УДК – универсальная десятичная кодировка

МОН – министерство образования и науки

Масс.% - массовые проценты

ч - чистый

чда – чистый для анализа

ИКС – инфракрасная спектроскопия

$\nu$  - частота поглощения

РФА – рентгенофазовый анализ

$\Theta$  - угол отражения Брегга

ЯМР  $^{31}\text{P}$  – спектроскопия ядерного магнитного резонанса атомов фосфора

отн.% - относительные проценты

мол.% - мольные проценты

рН – водородный показатель

Z – степень защитного (ингибирующего) действия

$V_{\text{кор}}$  – скорость коррозии металла

Ст3 – нелегированная малоуглеродистая сталь

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Стратегия индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2004-2015 годы, утвержденная Указом Президента РК Н.А.Назарбаева от 17 мая 2003 г. № 1096, направлена на создание модели конкурентоспособной экономики с приоритетными отраслями, дающей республике стартовые возможности для активного участия в интеграционных процессах и вхождения в число наиболее индустриально-развитых стран мира.

Приоритетное развитие должны получить, в частности, металлургия, а также нефтехимическая и химическая промышленность. При этом Казахстан является фактическим монополистом по наличию запасов фосфатного сырья в центрально-азиатском регионе. Однако, несмотря на огромные сырьевые ресурсы и развитую инфраструктуру фосфорной промышленности в южных регионах республики значительно сокращен выпуск минеральных удобрений, а также фосфатных солей и материалов полифункционального назначения. Последние, в том числе и ингибиторы коррозии металлов для водных сред, отечественной промышленностью не выпускаются и в большинстве случаев импортируются из стран ближнего и дальнего зарубежья. При этом, только нефтяная отрасль республики ежегодно расходует тысячи тонн ингибиторов типа «Калнокс», «Nalco», KW и других, основу которых составляет водорастворимые полимерные фосфаты.

Следует отметить, что сырьевая база страны не ограничивается только запасами природных минералов, но и может быть существенно расширена за счет вовлечения в переработку большого количества техногенных отходов, которые по содержанию основного фосфатного вещества не уступают некондиционной фосфатной руде (18-20%  $P_2O_5$ ) и к тому же содержат значительные количества таких компонентов как кальций, калий, кремний и др. Так, только на Жамбылском производственно-территориальном комплексе за период деятельности фосфорных и фосфатных заводов скопилось более 10 млн. тонн фосфорсодержащих шлаков, шламов, котельного «молока» и т.п.

Несмотря на наличие всех посылок развития производства, переработка фосфатного сырья, равно как и фосфорсодержащих отходов, на импортозамещающие продукты и материалы в настоящее время практически не осуществляется из-за отсутствия физико-химических основ, а также технологических разработок по производству вышеназванных материалов и предложений по утилизации техногенных отходов.

К числу важнейших импортозамещающих фосфатных материалов относятся антикоррозионные средства защиты металлов и сплавов, контактирующих с водными средами, поскольку для Казахстана, как и в целом для стран СНГ, проблема коррозии металлоконструкций и

оборудования весьма актуальна, и обусловлена не только старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, недостаточной степенью возобновляемости и реновации, но и отсутствием производства собственных средств защиты металлов.

Особенно остро стоит вопрос внутренней коррозии стальных магистральных водопроводов различного назначения, поскольку, несмотря на нормативные документы, практически все действующие трубопроводы изготовлены из нелегированной стали без защитных покрытий. Трубопроводы относятся к числу морально не стареющих конструкций, срок службы которых определяется лишь сохранностью уложенного в землю металла. Одним из наиболее экономичных и технологичных методов борьбы с внутренней коррозией стальных водоводов является антикоррозионная обработка воды специальными реагентами – ингибиторами. При этом, применяемые ингибиторы должны обладать набором определенных свойств: оказывать защитное действие при низких концентрациях ингибитора в широком интервале температур, рН и солевого состава воды, не вызывать образования отложений на металлических поверхностях, быть экономичными и удовлетворять требованиям охраны окружающей среды.

Известные ингибиторы коррозии металлов для водных сред - хроматы, нитриты, силикаты, молибдаты, фосфаты, полифосфаты и др. не обладают в полной мере перечисленными свойствами. Так, например, хроматы – токсичны, нитриты при смещениях рН в слабокислую область ( $\text{pH} < 6$ ), могут восстанавливаться до низших оксидов азота. Силикаты требуют тщательного контроля рН среды, к тому же при низких концентрациях они обладают слабым ингибирующим действием. Фосфаты, содержащие биогенный элемент - фосфор, способствуют биообрастаниям и стимулируют коррозию медных сплавов, из которых могут изготавливаться отдельные конструкционные элементы систем тепловодоснабжения и охлаждения.

В системах тепловодоснабжения для предотвращения образования накипи используют различные комплексоны, которые, как правило, не обладают антикоррозионными свойствами.

В системах поддержания пластового давления на нефтепромыслах для защиты внутренней поверхности стальных трубопроводов, транспортирующих в пласт производственные сточные воды с повышенной коррозионной активностью, применяют в основном дорогостоящие импортные составы и композиции.

Из вышесказанного следует, что универсальные ингибиторы коррозии металлов, также как и универсальная технология антикоррозионной обработки водных сред различного состава отсутствуют, и для каждого конкретного случая приходится подбирать оптимальные составы ингибиторов и режимы обработки воды эмпирическим путем. Для этого необходимо

привлечение коррозионистов - профессионалов и проведение лабораторных и стендовых испытаний, что практически невозможно в условиях эксплуатации многих реальных объектов.

Поэтому на многих коммунально-бытовых и производственных водопроводах единственными плановыми мероприятиями по восстановлению пропускной способности и повышению долговечности стальных трубопроводов является гидромеханическая и гидродинамическая очистка путем использования трубоочистных устройств. Однако эта профилактическая операция сама по себе не прекращает коррозионных процессов на стенках трубопроводов и ее можно рассматривать лишь как мероприятие, замедляющее развитие локальной коррозии и обеспечивающее выравнивание коррозионных процессов по всей внутренней поверхности водовода.

В этой связи, создание физико-химических основ и технологических разработок по производству высокоэффективных средств защиты металлов от коррозии на базе отечественного как природного, так и вторичного сырья на существующих мощностях фосфорных и фосфатных заводов является важной **актуальной** задачей.

Помимо электрохимической коррозии причиной повреждения внутренней поверхности трубопроводов и оборудования и их разрушения могут служить водоросли, слизиобразующие микроорганизмы, железистые, сульфатвосстанавливающие и другие типы бактерий, для борьбы с которыми в практике водоподготовки используют различные химические биоцидные и консервирующие вещества, из которых наиболее известным и широко применяемым в системах теплоснабжения является хлор, однако его использование сопряжено с образованием в воде опасных для здоровья человека хлорорганических соединений. Помимо хлора, хорошим защитным действием по отношению к образованию водорослей обладают соли меди (в особенности сульфат меди), которые применяются в концентрациях менее 1 мг/кг и полифосфаты тяжелых металлов.

Таким образом, для обеспечения надежной эксплуатации различных систем водоснабжения, как в коррозионном, так и санитарно-гигиеническом плане особую актуальность приобретает задача одновременного предотвращения процессов коррозии, солеотложений, биообрастания и повторного роста микроорганизмов.

**Степень разработанности темы.** Как самостоятельное направление химия и технология конденсированных фосфатов сформировалась в 30-40 годы двадцатого столетия и во многом обязана своим становлением работам Флейтмана, Хонкеберга, Грема и Тило, последний из которых впервые сумел выделить и обосновать наличие гомологических рядов, типы соединений и методы их синтеза. Впоследствии все эти исследования были обобщены в



крупной по значимости монографии Ван Везера «Фосфор и его соединения». Большой вклад в развитие химии конденсированных фосфатов внесли также российские ученые под руководством академика АН СССР Тананаева И.В., белорусские и украинские ученые - Продан Е.А., Печковский В.В., Щегров Л.Н., Дзюба Е.Д., ученые латышской школы – Седмалис У.Я., Констант З.А., Диндуне А.П., Большой Я.Я. и др. При этом основное внимание уделялось получению индивидуальных полимерных и циклических соединений, изучению химизма их образования, структуры и свойств синтезированных веществ.

В Казахстане в данной области большая работа проведена учеными школы академика АН КазССР А.Б.Бектурова – профессорами Серазетдиновым Д.З., Черняковой Р.М., Кимом М.Х., Синяевым В.А., а также учеными школы члена-корреспондента АН КазССР Б.А.Беремжанова – профессорами Куанышевой Г.С. и Макашевой Г.Р. При этом, проводимые ими исследования велись в основном в плане получения удобрений пролонгированного действия на основе полифосфатов кальция и магния.

Систематизированные исследования полифосфатов различных металлов, в том числе и смешанных, модифицированных оксидом кремния в плане взаимосвязи растворимости и антикоррозионных свойств с их составом, структурой, количеством и природой модифицирующих добавок для создания технологических основ получения и применения новых силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов для водных сред представлены автором в данной работе впервые.

**Целью данной работы** является разработка технологических основ получения нового класса силикополифосфатных ингибиторов коррозии и их применения в водах с различным солесодержанием на объектах хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. **Объектами** выступают конденсированные фосфаты кальция, цинка, марганца, модифицированные оксидами натрия и кремния. **Предметом** исследования является изучение общих закономерностей изменения физико-химических свойств модифицированных конденсированных фосфатов кальция, цинка, марганца, механизмов их взаимодействия с первичными продуктами анодного окисления металлов, определение оптимальных условий их получения и применения.

Автор выносит на защиту **следующие основные положения:**

- основные закономерности изменения растворимости, гидролитической устойчивости, ингибирующих свойств синтезированных модифицированных силикополифосфатов кальция, цинка, марганца в зависимости от их состава, структуры, количества и природы модифицирующей добавки;

- механизм образования защитных покрытий на поверхности нелегированной стали в водах с различным солесодержанием, взаимосвязь фазового состава защитного слоя с природой продуктов гидролиза модифицированных силикополифосфатов и концентрацией ионов-стимуляторов коррозии металлов;
- оптимизация составов разработанных силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов по величине их защитного эффекта с использованием методов математического планирования эксперимента;
- технология получения новых силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов для водных сред на базе природного и вторичного сырья Казахстана;
- разработка технологических основ применения новых силикополифосфатных ингибиторов коррозии в системах коммунального и промышленного водоснабжения.

**Научная новизна.** Впервые систематизированы результаты исследований свойств силикополифосфатных соединений; выявлены общие закономерности изменения их растворимости, гидролитической устойчивости, ингибирующего действия и последствий; предложен механизм формирования защитных покрытий на поверхности металла в растворах поли- и силикополифосфатов; разработаны технологические схемы получения новых силикополифосфатных продуктов, определены новые технологические параметры их производства и оптимизированы составы ингибиторов по величине защитного эффекта.

- Выявлены общие закономерности процесса растворения и гидролиза модифицированных силикополифосфатов кальция, цинка, марганца и впервые показано, что одновременное введение в состав конденсированных фосфатов двухвалентных металлов двух модификаторов приводит к синергетическому эффекту, в результате которого растворимость синтезированных смешанных силикофосфатов в 3 ÷ 5 раз выше, чем у стекол, содержащих лишь одну модифицирующую добавку.

- Впервые установлено, что в отличие от линейных полифосфатов кальция процесс растворения разветвленных фосфатов протекает в две стадии. Первая – индукционный период – связана 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 линейных фосфатов.

- Впервые систематизированы и обобщены данные о кинетике ингибирования стали в водных растворах силикополифосфатов кальция, цинка, марганца, в результате чего впервые установлен эффект последствия силикополифосфатных ингибиторов коррозии, которые в отличие от не модифицированных полифосфатов, обеспечивают защиту металла после прекращения подачи ингибитора в течение не менее 14 суток.

- Впервые установлен механизм защитного действия модифицированных силикополифосфатов двухвалентных металлов в водах с различным солесодержанием, заключающийся во взаимодействии продуктов их гидролиза: кремниевой кислоты, моно- или/и дифосфат-анионов с первичными продуктами коррозии с образованием на поверхности металла аморфных пленок, состоящих из гидроксидов, гидро- и дифосфатов двухвалентных металлов, а также и из ферросиликатов, в результате чего высокая ингибирующая эффективность и снижение скорости коррозии металла наблюдаются и в области концентраций менее 10 мг  $P_2O_5$ /л, в которой не модифицированные полифосфаты, напротив, промотируют коррозионный процесс.

- Впервые показано, что в присутствии силикополифосфатов марганца биохимическое потребление кислорода в воде отсутствует, а в присутствии силикополифосфатов цинка снижается в 7 раз по сравнению с исходной водой и в 14 раз по сравнению с водой, содержащей полифосфат натрия, что свидетельствует о бактерицидных свойствах разработанных составов.

- Впервые разработаны технологические схемы процессов получения силикополифосфатных ингибиторов коррозии и растворов фосфатирования на основе фосфорных шлаков и шлаков силикомарганца. Впервые выявлены новые технологические параметры процесса производства силикополифосфатных продуктов и оптимизированы их составы по величине защитного эффекта. Новизна технологических решений по способам получения и составам новых силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов подтверждена патентами и предпатентами Республики Казахстан, США и Франции (патент Франции № 8515214 от 28.10.1988 г., патент США № 4828796 от 09.05.1989 г., предпатент РК № 4272 от 21.12.1994 г., патент РК № 6713 от 15.10.2003 г.).

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами и различными государственными и международными программами.** Диссертационная работа выполнена в соответствии с темами научно-исследовательских работ лаборатории химии удобрений и солей Института химических наук им.А.Б.Бектурова МОН РК «Синтез неорганических веществ и материалов многофункционального назначения» (№ госрегистрации 0194РК00002), «Направленный синтез полифосфатов,

гексацианидов гетеровалентных металлов и создание на их основе новых материалов и удобрений с заданными свойствами» (№ госрегистрации 0197РК00447) и «Физико-химические основы получения органоминеральных удобрений и химических реагентов, содержащих элементы IV-VI групп ПС из фосфатного, галургического и вторичного сырья» (№ госрегистрации 0100РК00332), «Синтез и физико-химические исследования новых типов азот-, сера-, фосфорсодержащих удобрений, гуминовых препаратов и алюмосиликополифосфатных композиций для нефте- и водоподготовки» (№ госрегистрации 0103РК00295).

**Практическая значимость работы.** На основе проведенных физико-химических и прикладных исследований найдены оптимальные составы новых силикополифосфатных ингибиторов коррозии металлов и технологические параметры процессов их получения (патент РК № 6713 от 15.03.2003г.; патент РК № 10565 от 10.08.2004г.; патент РК № 11032 от 16.01.2006г. и предпатент РК № 4272 от 21.12.1994г.). В опытно-промышленных условиях апробирована технология получения и наработаны представительные партии продуктов.

Данные настоящей работы по составам и режимам антикоррозионной обработки воды могут использоваться при водоподготовке систем питьевого (патент Франции № 8515214 от 28.10.1988г.; патент США № 4828796 от 09.05.1989г.) и производственного водоснабжения. Впервые проведена опытно-промышленная апробация разработанных ингибиторов в системах поддержания пластового давления нефтепромысла Кумколь, коммунально-бытового водоснабжения г.Кызылорды и системе охлаждения головок держателей электродов электропечи по производству желтого фосфора ОАО «Тараз-Фосфор», показавшая более высокую эффективность силикополифосфатных ингибиторов по сравнению с известными.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998г.), 2-ом Беремжановском съезде по химии и химической технологии (Алматы, 1999г.), международной конференции «Долговечность и защита конструкций от коррозии» (Москва, 1999г.), международном симпозиуме, посвященном 100-летию К.И.Сатпаева (Алматы, 1999г.), Международном симпозиуме «Химическая наука как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке, посвященном 100-летию со дня рождения академика А.Б.Бектурова (Алматы, 2001г.), на международной научно-практической конференции «Инженерная наука на рубеже XXI века» (Алматы, 2001г.), на международной научно-практической конференции «Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров» (Шымкент, 2002г.), на XVII Менделеевском съезде по

общей и прикладной химии (Казань, 2003г.), на Второй международной научно-практической конференции «Исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2006г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано: 1 монография, 2 брошюры, 38 статей и тезисов докладов на международных конференциях. Из них 27 – в изданиях (9 различных названий), рекомендованных Комитетом по надзору и аттестации в сфере образования и науки МОН РК. Получены 1 предпатент РК, 3 патента РК, 1 патент США, 1 патент Франции.

**Метрологическое обеспечение научно-исследовательской работы.** В работе использованы стандартные (ГОСТ, МУ), сертифицированные и известные методики при проведении химико-аналитических определений. Физико-химические исследования проведены на современных приборах физических методов анализа: спектрофотометр «Спекорд М-80», спектрометр WP-80 фирмы “Brucker”, дифрактометр «ДРОН - 3», ИК-Раман Фурье спектрометр «Nicolet 5700», «RAMANOR HG 2S», потенциостат П-5848, фотоколориметр КФК-3, иономер ЭВ-74.

**Патентные исследования** проведены по патентной и научно-технической информации по фондам ЦНБ, НТБ, библиотек ИХН, ИОКЭ, ИМО и патентного фонда Республики Казахстан. Ретроспектива поиска в среднем составляет 20 лет. Исследуемые объекты соответствуют рубрикам МПК (МКИ), определенным по шестой редакции Международной патентной классификации, а также УДК и другим классификационным индексам. База сравнения формировалась на основе отобранных источников информации с учетом показателей потребительских свойств лучших промышленно освоенных объектов-аналогов (базовых образцов) и возможных изменений этих показателей. В частности, исследования данной работы направлены на создание новых ингибиторов коррозии металлов для водных сред, обладающих повышенной эффективностью и эффектом последдействия.

**Научно-технический уровень работы** высокий, так как ее результаты вносят весомый вклад в развитие современной химии и химической технологии новых модифицированных силикополифосфатных материалов и могут быть использованы в курсах лекций для высших учебных заведений.

Разработанные в диссертации технологии новых силикополифосфатных ингибиторов могут быть внедрены на предприятиях химической и туковой промышленности, коммунально-бытового, промышленного водоснабжения и теплоэнергетического комплекса. В работе использованы современные физические и классические химические методы исследований, принятые в мировой науке и технике.

Новизна разработок подтверждена предпатентами и патентами Республики Казахстан, США и Франции.

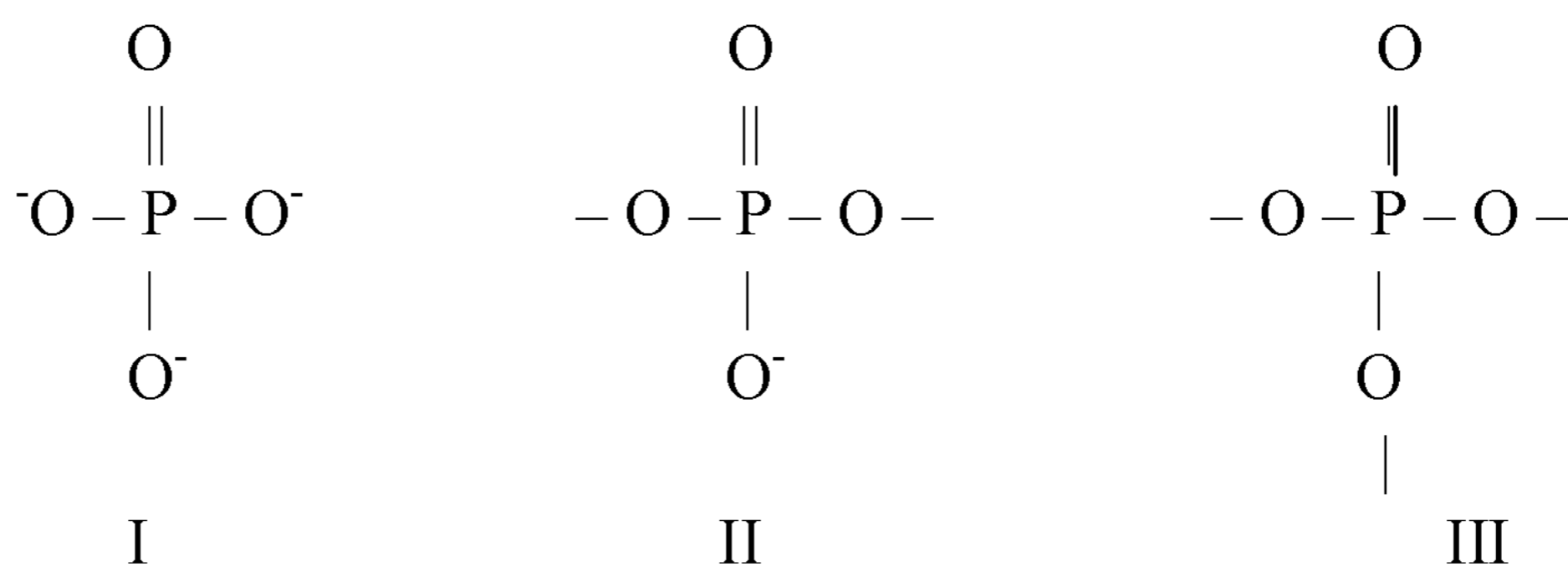
# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Состав, структура и важнейшие свойства полимерных фосфатов

Одной из отличительных особенностей фосфатов является способность к образованию полисоединений различного типа. Фосфаты, содержащие в молекуле более одного атома фосфора и имеющие P-O-P-связи, называются полимерными или конденсированными.

Конденсированные фосфаты являются уникальным классом неорганических соединений, которые, подобно органическим веществам, образуют гомологические ряды олигомерных и полимерных производных, устойчивых не только в твердом состоянии, но и в водных растворах, что определяет разнообразные сферы их применения: с одной стороны в качестве водно-растворимых ионообменников и комплексообразующих веществ, детергентов, ингибиторов роста кристаллов CaSO<sub>4</sub>, флотационных агентов, а с другой – в качестве термостойких связующих и клеев, материалов для квантовой электроники, волоконной оптики, катализаторов, удобрений пролонгированного действия и др.

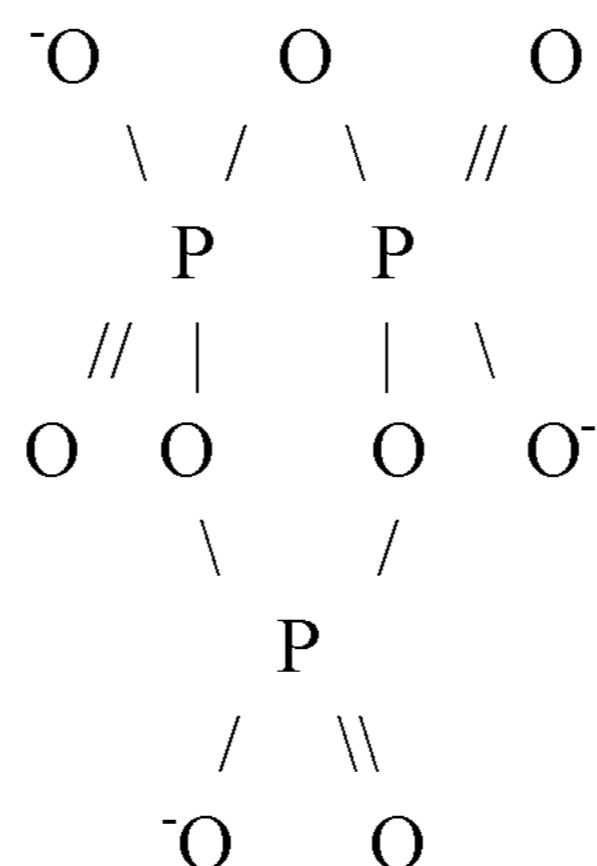
Согласно современным представлениям [1-3], конденсированные фосфаты построены из отдельных структурных единиц – фосфоркислородных тетраэдров PO<sub>4</sub>: конечных (I), срединных (II), разветвленных (III):



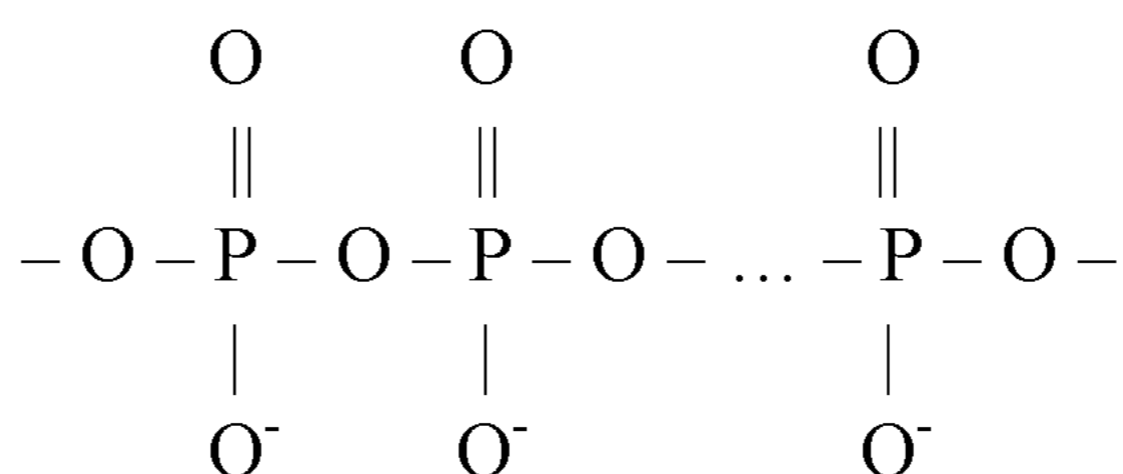
Тетраэдры PO<sub>4</sub> в конденсированных фосфатах никогда не соединяются через общее ребро или грань, но каждый тетраэдр может иметь максимально три общие вершины с соседними тетраэдрами. В зависимости от способа соединения этих единиц различают следующие группы: кольцевые, цепные и разветвленные полимерные фосфаты.

Общей характеристикой полифосфатов, позволяющей формально относить фосфат к той или иной группе, является молярное отношение оксидов металлов и фосфора MeO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Me – один эквивалент), которое принято обозначать символом R. Так, у монофосфата R имеет значение, равное трем; при R=1 имеем циклофосфаты; область фосфатов со значением R<1 относится к ультрафосфатной; а в области 1<R<3 существуют полифосфаты.

К цикло- или кольцевым относятся фосфаты циклического строения состава  $(MePO_3)_n$ , в которых тетраэдры  $PO_4$  соединяются общими вершинами в кольцо из чередующихся атомов фосфора и кислорода следующего вида:



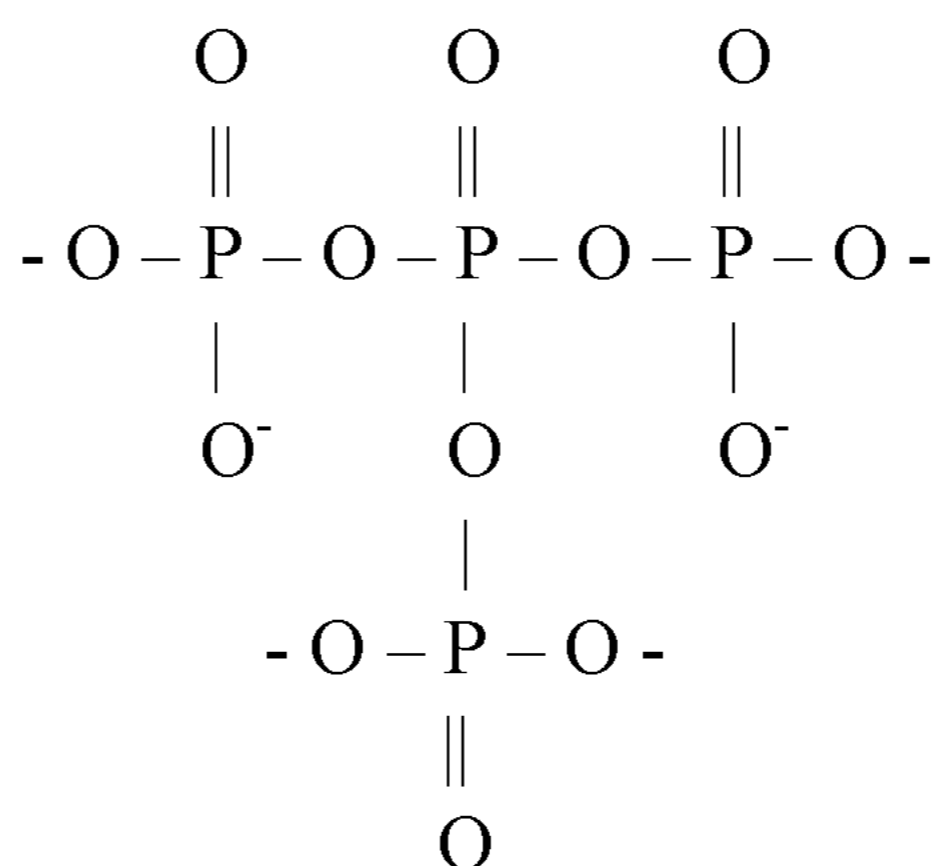
Цепные или линейные полифосфаты соответствуют составу общей формулы  $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$  и имеют вид:



В зависимости от длины цепи различают две группы соединений внутри гомологического ряда линейных полифосфатов [3]: олигофосфаты ( $n$  до 10-12) и высокомолекулярные фосфаты ( $n$  от 10 до  $\infty$ ). Высокомолекулярные фосфаты отличаются от низкомолекулярных тем, что две ОН-группы у концевых тетраэдров  $PO_4$  практически не замещаются на ионы металла, поэтому вместо формулы олигофосфатов  $Me_{n+2}H_2P_nO_{3n+1}$  для высокополимеров она имеет вид  $Me_nH_2P_nO_{3n+1}$ .

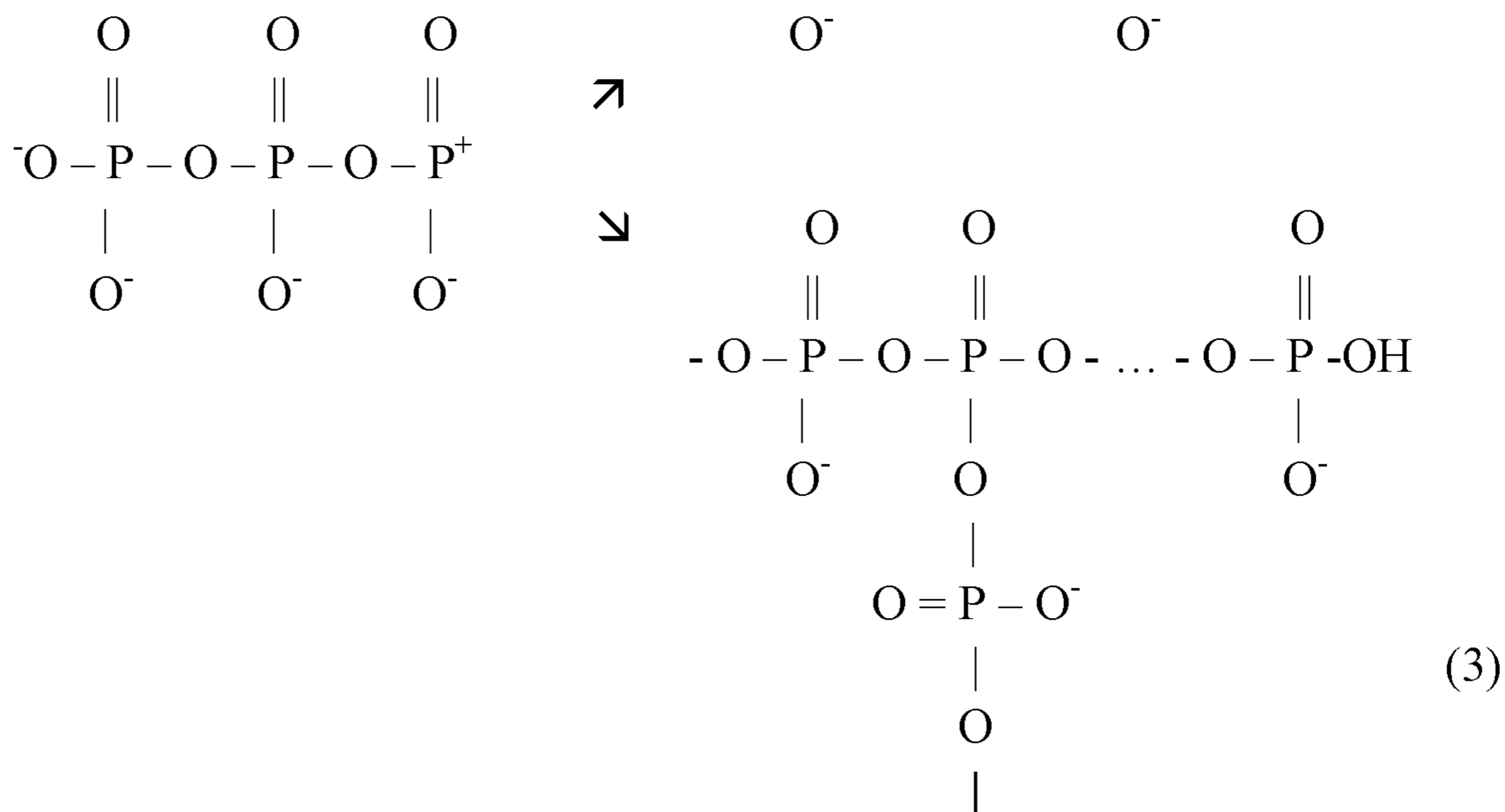
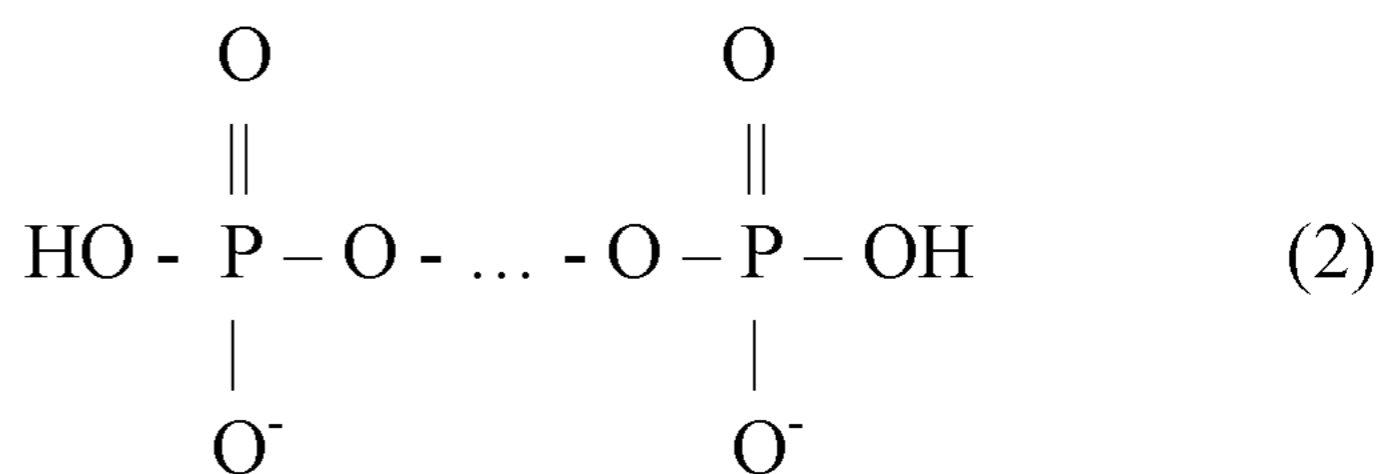
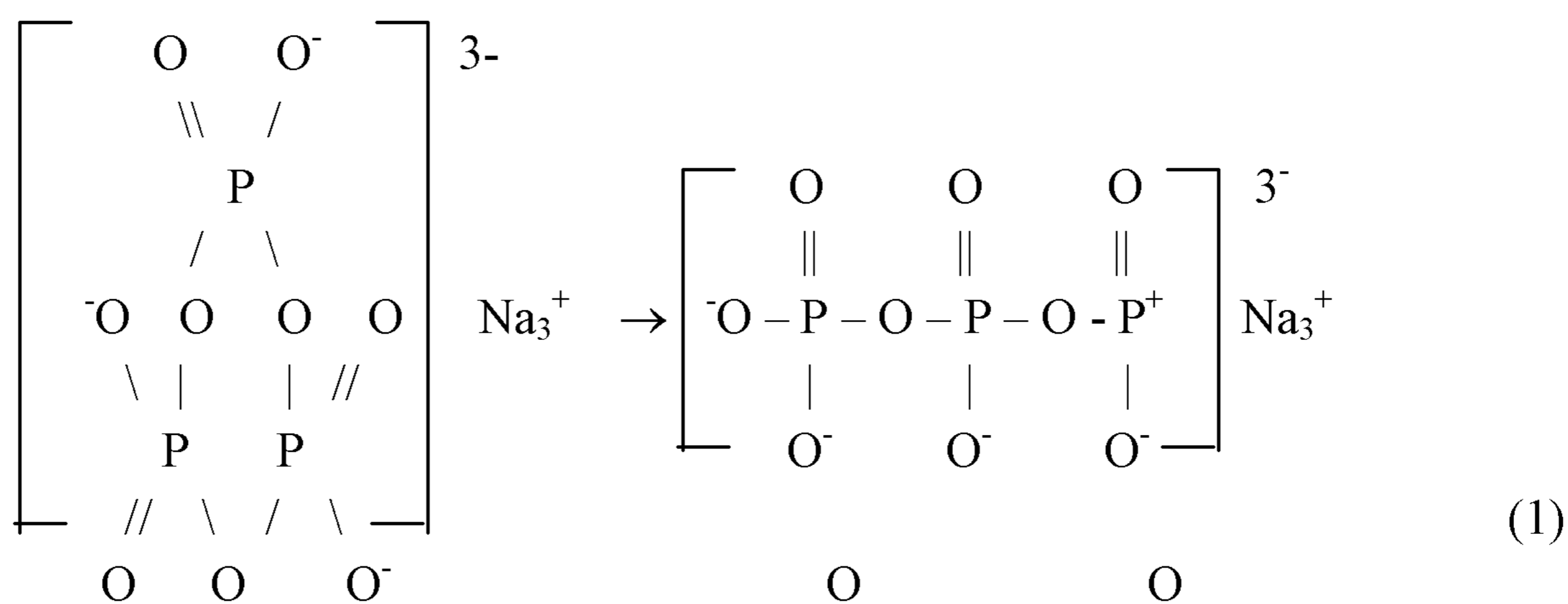
Характерной особенностью третьей группы конденсированных фосфатов – разветвленных или ультрафосфатов – является наличие в структуре третичных тетраэдров  $PO_4$ , которых нет в полифосфатах и циклофосфатах.

Общая формула, отвечающая строению ультрафосфатов,  $Me_{n+2m}P_nO_{3n+m}$  ( $1 \leq m \leq n/2$ ). Ультрафосфаты представляют собой поперечносвязанные или сетчатые полимеры вида:



При этом, авторами [4] было установлено, что стеклообразные ультрафосфаты натрия состоят из колец циклофосфата, соединенных между собой полифосфатными цепями, тогда как ультрафосфаты калия и кальция состоят только из полифосфатных цепей.

Механизм образования третичных групп  $\text{PO}_4$  рассмотрен Винклером и Тило [5]. Ими предложена схема образования точек разветвления. При плавлении триметафосфатное кольцо расщепляется на анионные радикалы с образованием отрицательно заряженного атома кислорода на одном и положительно заряженного атома фосфора на другом конце радикала (1). Такие “би-радикалы” имеют тенденцию группироваться в высокомолекулярные цепные анионы (2,3). В случае присоединения положительно заряженного фосфора и отрицательно заряженного кислорода внутри цепи (3) образуются третичные  $\text{PO}_4$ -группы:





Состав конденсированных фосфатов обычно выражают при помощи общей формулы

$$M_nR P_n O_{n(5+R)/2}, \quad (4)$$

где  $M$  - эквивалент катиона,  $R$  - соотношение  $M_2O/P_2O_5$  или  $M/P$ .

Однако, общая формула сама по себе еще не определяет принадлежность соединения к той или иной структурной группе, поскольку соединения одного и того же состава могут относиться к разным структурным группам.

Для известного состава принадлежность к той или иной структурной группе определяется содержанием концевых ( $PO_3$ ), срединных ( $PO_2$ ) групп и наличием точек разветвления. Циклические структуры содержат только срединные группы, а линейные - не более двух концевых групп. Одной из мер оценки молекулярного состава конденсированных фосфатов помимо  $R$  является также средняя степень полимеризации, которую определяют методом потенциометрического титрования растворов синтезированных фосфатов или с помощью ЯМР  $^{31}P$  спектроскопии [6-10]. Средняя степень полимеризации  $n$  связана с  $R$  следующим соотношением:  $R = (n+2)/n$  [3].

В целом необходимо отметить, что задача изучения молекулярного состава конденсированных фосфатов является одной из наиболее сложных задач в химии полимерных фосфатов, которая еще более усложняется, если образец плохо растворим в воде.

Кроме деления фосфатов по структурному признаку ряд авторов [11-14] считает рациональным деление полимерных фосфатов на кристаллические и стеклообразные. Установлено, что высокомолекулярные фосфаты, содержащие сотни и тысячи структурных единиц, могут быть получены в кристаллическом виде, тогда как полифосфаты с  $7 < n < 200$  не кристаллизуются. Ван Везер [3] объясняет это тем, что высшие члены гомологического ряда полифосфатов не встречаются в виде индивидуальных соединений, а представляют собой смеси молекул различного, но близкого между собой размера. При значительном увеличении длины цепи различия в размере отдельных молекул смеси становятся не столь заметными и замещение одной молекулы на другую в растущем кристалле не препятствует его росту. В противоположность этому смеси из цепей средних размеров не кристаллизуются - различия в размере отдельных молекул более ощутимы и замещение одного члена ряда другим создает пространственные затруднения и препятствует росту кристалла.

Стеклообразные полимерные фосфаты щелочных металлов характеризуются высокой скоростью растворения в воде, при этом в водную фазу переходят как моно-, так и полифосфаты с различной длиной цепи [15]. Стеклообразные полифосфаты щелочноземельных металлов, а также  $d$  - элементов обладают низкой водной растворимостью, повысить которую можно путем введения в состав фосфата оксида щелочного металла [16-18].

Профессором Д.З.Серазетдиновым с сотрудниками изучена растворимость стекол эвтектических составов систем  $KPO_3 - Zn(PO_3)_2$ ;  $KPO_3 - Cu(PO_3)_2$ ;  $KPO_3 - Co(PO_3)_2$ ;  $KPO_3 - Ni(PO_3)_2$  [19,20]. Было установлено, что значительное количество водорастворимых форм фосфора (80 – 100%) может быть достигнуто при содержании фосфатов d – элементов от 11 до 17 мол.%. При этом, основная масса водорастворимых стекол в системах  $KPO_3 - M^{II}(PO_3)_2$  представлена полианионами со средней степенью полимеризации 10-20 независимо от состава системы. Установлено также положительное влияние на растворимость полифосфатных стекол вышеуказанных металлов добавок кремнезема [21-26].

Характерным свойством стеклообразных ультрафосфатов является их более низкая растворимость в воде по сравнению с поли- и циклофосфатами [27-28]. При этом процесс растворения сопровождается процессом дегградации  $PO_4$  - групп в точках разветвления, что ведет к разрушению молекулы и появлению в растворе конденсированных фосфатов цепочечного или циклического строения (в зависимости от строения исходного ультрафосфата).

Стеклообразные полимерные фосфаты в водных растворах находятся в метастабильном состоянии и подвержены гидролитической деструкции. Этот процесс зависит от таких факторов как температура, концентрация и рН раствора, наличие катализаторов (ферментов), коллоидных частиц и различных ионов [3]. Гидролиз цепочечных фосфатов, как показал целый ряд исследований [3,14,29,30], протекает с образованием в качестве первичных продуктов моно- и трициклофосфатных анионов.

Скорость реакции и вид продуктов гидролиза полифосфатных цепей зависят от температуры и рН раствора [31,32]. При  $60^\circ C$  и рН=8 реакция протекает через расщепление связей P-O-P только с конца цепи с образованием моно- и циклотрифосфата в молярном отношении 1:1. При этом, скорость гидролиза описывается уравнением первого порядка.

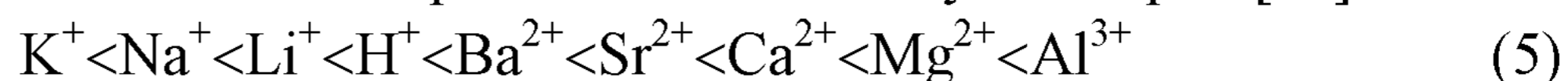
Гидролиз полимерных фосфатов является довольно изученным явлением [1-3]. При этом, в отличие от гидролиза трифосфата он может осуществляться тремя различными путями:

- отделение концевых групп фосфатной цепи (рассматривается как истинно гидролитический путь);
- отделение трициклофосфатных колец по механизму структурной реорганизации;
- разрыв внутри цепочки с образованием осколков различной длины.

Определяющее влияние на направление реакции гидролиза олиго- и высокомолекулярных полифосфатов оказывает каталитическая активность катионов [1-3,15,33]. Изучение гидролиза в разбавленных растворах при рН 8 и  $60^\circ C$  показало, что по мере увеличения длины фосфатной цепи, скорость

гидролиза увеличивается, достигая максимума при  $n=8-24$ , затем уменьшается и при  $n > 100$  становится постоянной [29,30]. Появление максимума на кривой «скорость гидролиза – длина фосфатной цепи» Викар [31] объясняет симбатным изменением каталитической активности катионов натрия, которые наиболее сильно ассоциированы с анионами, содержащими 10-12 атомов фосфора в цепи.

По увеличению каталитического действия на гидролиз при  $pH = 8$  и температуре  $60^\circ C$  катионы можно расположить в следующий ряд [32]:



В этом же ряду усиливается способность к удерживанию катиона в растворе, что указывает на существование корреляции между двумя свойствами - чем прочнее катион связан с полифосфатным анионом, тем сильнее его катализирующее действие на гидролиз полифосфата. С другой стороны, внесением в раствор постороннего сильного комплексообразователя, например солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б), образующего с катионом более сильную связь, чем полифосфатный анион, можно снизить или даже полностью подавить гидролиз полифосфата.

Влияние посторонних анионов на кинетику гидролиза полифосфатов практически не изучено. По данным [34], анионы хлорида и брома не принимают непосредственного участия в процессе гидролиза, влияя только на ионную силу раствора. Шэн и Дирофф [35] отмечают ускоряющее влияние ионов хлора и сульфат-анионов на гидролитическое расщепление триполифосфата натрия в водных растворах при  $70^\circ C$ .

В работе [25] исследован гидролиз полимерных фосфатов натрия-цинка и силикополифосфатов цинка при  $20^\circ C$  в 3% растворе хлорида натрия и 0,05M растворе сульфата натрия. Методами химического и ИК-спектроскопического анализов было установлено, что в присутствии сульфат-анионов и катионов цинка процесс гидролитического расщепления исследуемых полифосфатов проходил как с образованием монофосфатного аниона, так и с разрывом фосфатной цепи с образованием осадка дифосфата цинка.

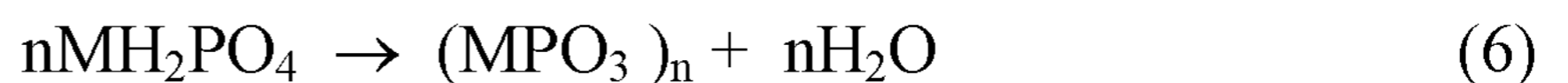
В присутствии полифосфатных анионов поливалентные катионы не осаждаются из водных растворов обычно применяющимися для этой цели реактивами, например, оксалатами, карбонатами и др. С другой стороны, если к раствору, содержащему такие осадки добавить полифосфат, то осадки частично или полностью переводятся в раствор. Это свойство известно под названием секвестрирующей или пептизирующей способности полифосфатов [3,9,36,37]. В объяснении этого свойства, особенно высокомолекулярных полифосфатов, нет единства мнений, хотя в случае триполифосфата общепринято связывать его с комплексообразованием. Моно- и циклофосфаты не обладают такими свойствами, в результате чего некоторые авторы называют их "неблагородными" фосфатами [38].

Комплексообразование является одним из свойств, с которыми связано начало исследования этого класса соединений в качестве реагентов, предотвращающих образование солей жесткости; снижающих коррозионную агрессивность воды; удерживающих в растворах катионы железа и марганца и тем самым препятствующих образованию "красной" или "бурой" воды [39].

Таким образом, помимо состава, на свойства полимерных фосфатов огромное влияние оказывает структура их аниона. В этой связи, при получении материалов с заданными свойствами необходимо знать особенности и закономерности изменения строения полифосфатных анионов в зависимости от условий их синтеза, количества и природы модифицирующих добавок, а также других факторов, оказывающих непосредственное влияние на формирование структуры конечных продуктов.

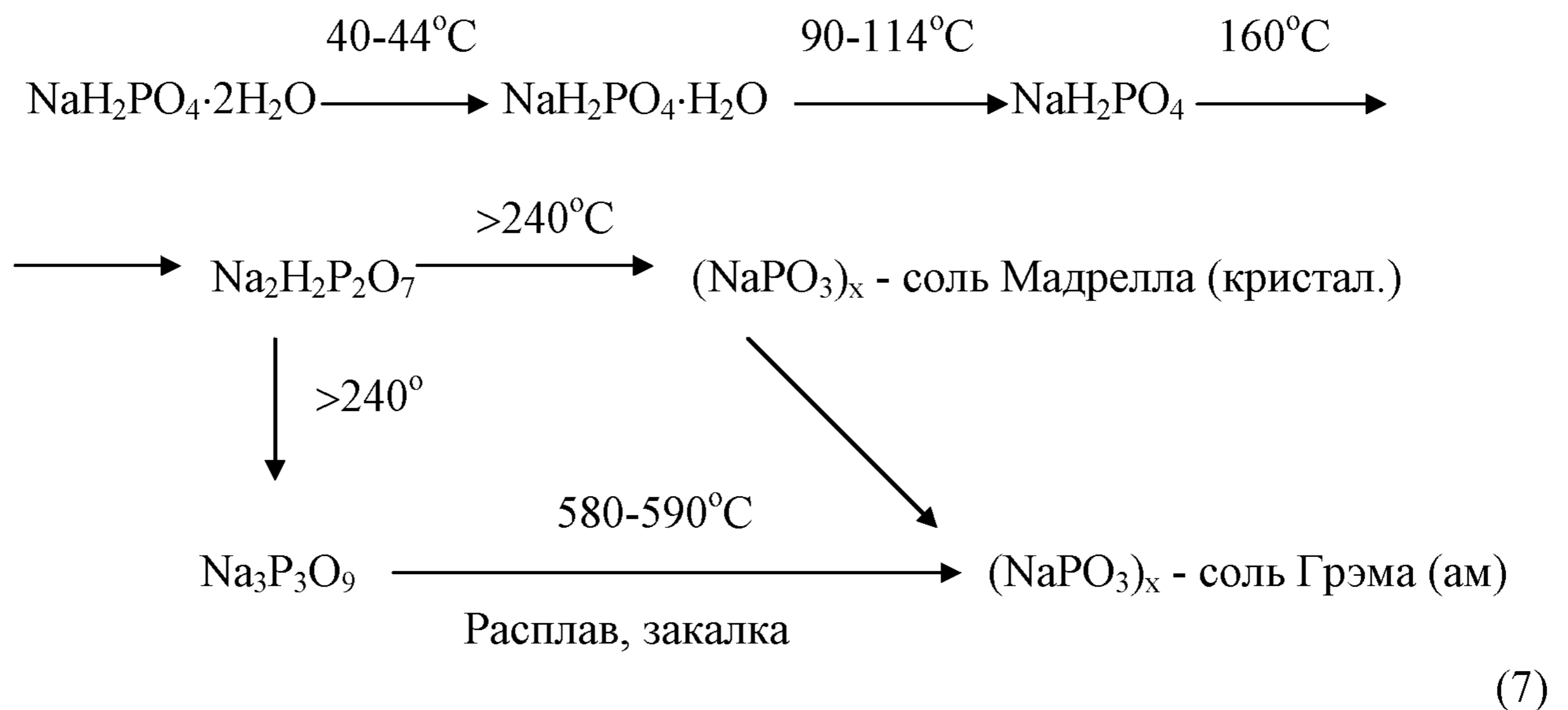
## 1.2 Способы получения полимерных фосфатов

Традиционно реакции образования фосфатных полимеров строились на обычных процессах поликонденсации [40-41], когда исходный мономер под соответствующим воздействием (дегидратация, термообработка) теряет либо воду в виде пара, либо другое газообразное вещество, например, HCl, по одной из схем:



Этот процесс начинается в твердой фазе при нагревании монофосфата, заканчивается в расплаве и сопровождается образованием ряда промежуточных соединений [37,42-50], состав которых зависит от температуры, давления водяных паров и природы катиона.

Так, к примеру, процессы, происходящие при нагревании дигидромонофосфата натрия, можно представить следующими схемами [51]:



Аморфная или стеклообразная соль Грэма получается плавлением дигидромонофосфата натрия с последующим быстрым охлаждением расплава. Она представляет собой смесь полифосфатов с примесью циклофосфатов и небольшого количества разветвленных фосфатов. Это подтверждается расчетами Ван Везера [3], согласно которым кольцевые структуры, как и ортоформа, не могут присутствовать в расплаве в заметном количестве. Взаимное отталкивание звеньев, несущих заряд, заставляет сложные фрагменты фосфатных анионов еще в расплаве располагаться преимущественно в вытянутом виде.

В низкомолекулярных фосфатах ( $n < 12$ ) содержание циклофосфатов настолько незначительно, что их количество практически не влияет на среднюю длину фосфатной цепи. В зависимости от условий получения [52,53], средняя длина цепочки P-O-P может меняться в широких пределах: от 30-40 до нескольких сотен атомов фосфора.

Следует отметить, что образование циклотрифосфатов характерно только для солей натрия и магния. При дегидратации монофосфатов других щелочных металлов, также как и щелочноземельных, циклов не образуется [54].

Однако, по данным [55] полимерные фосфаты цинка могут быть получены как в виде циклотетрафосфата  $Zn_2P_4O_{12}$  (низкотемпературная  $\alpha$ -форма), так и высокомолекулярного полифосфата  $Zn(PO_3)_2$  (высокотемпературная  $\beta$ -форма). Циклотетрафосфат цинка выделяют из смеси  $ZnO$  или  $ZnCO_3$  и  $H_3PO_4$  медленным нагреванием до 400-500°C. Полученный продукт резко охлаждали, промывали водой и сушили при 150°C. Достаточно чистый полифосфат этим методом синтезировать не удалось, несмотря на то, что расплав кристаллизовали в течение 10 час при 760°C. В результате получалась смесь  $Zn_2P_4O_{12}$  и  $Zn(PO_3)_2$ .

Чистый полифосфат цинка (соединение с отношением  $ZnO/P_2O_5 = 1$ ) получали из  $H_3PO_4$  и  $ZnO$  согласно методике [56], при этом, чтобы исключить протекание реакции диспропорционирования, необходим 1%-ный избыток фосфорной кислоты. Синтез проводили плавлением шихты при 900°C. Затем полученный расплав закаливали резким охлаждением и получали стеклообразный полифосфат цинка состава (мас.%):  $ZnO - 35,5$ ;  $P_2O_5 - 63,5$ .

О получении стекол в системе  $ZnO - P_2O_5$  сообщается в ряде работ [57-59]. При этом в качестве исходных веществ использовали  $ZnO$ ,  $Zn(PO_3)_2$  85%-ную  $H_3PO_4$ . Синтез в зависимости от состава стекол вели в диапазоне температур от 845° до 1200°C, при этом полученные стекла содержали от 60 до 30 мас.%  $P_2O_5$ .

Также описаны способы получения фосфатов цинка путем термического взаимодействия  $ZnO$  с  $NH_4H_2PO_4$  в области температур до 1000°C [60-62]. Авторами установлено, что реакция между оксидом цинка и

дигидрофосфатом аммония происходит уже при комнатной температуре и в зависимости от соотношения исходных веществ, взаимодействие протекает по 4 следующим направлениям:

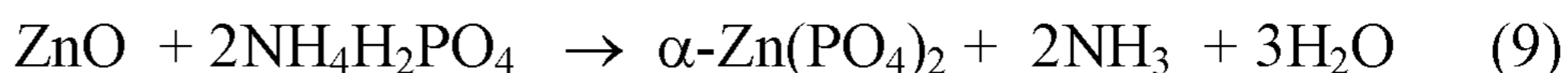
1. при соотношении  $P/Zn = 0,2-4,5$



При дальнейшем повышении температуры в области составов  $P/Zn = 0,8-1,5$  наблюдается образование расплавов.

2. при соотношении  $P/Zn = 0,2-0,8$

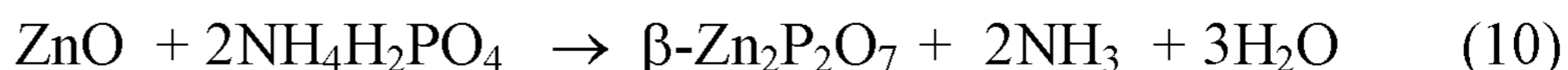
500°C



образуется только одна кристаллическая фаза  $\alpha-Zn(PO_4)_2$  при 500°C, которая переходит в  $\beta$ -модификацию при 950°C с последующим образованием расплава при 1060°C.

3. при соотношении  $P/Zn = 0,8-1,5$

450-500°C



В последнем случае варьированием режимов термообработки кроме кристаллического  $\beta-Zn_2P_2O_7$  удалось также получить  $Zn_{22}NH_4P_3O_{10}$ , разлагающийся при температуре 470°C.

4. при соотношении  $P/Zn > 4,5$  нагревание шихты вообще не ведет к образованию кристаллических фаз. Аморфные продукты разложения после плавления  $NH_4H_2PO_4$  выше 500°C образуют лишь цинк-фосфатные стекла.

По двойным системам имеются исследования диаграмм состояния систем  $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$ ,  $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$ ,  $Zn(PO_3)_2 - Mg(PO_3)_2$ ,  $Zn(PO_3)_2 - Cd(PO_3)_2$  [59,63].

Авторами [63] были исследованы диаграммы плавкости систем  $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$  и  $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$ . Визуальные и термографические исследования показали, что расплавы системы  $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$  кристаллизуются лучше, чем расплавы системы  $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$ .

Кроме того, как видно из рисунка 1, в системе  $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$  образуется соединение, плавящееся конгруэнтно при 720°C. Образование соединения подтвердилось записью кривой нагревания механической смеси стеклообразного  $Zn(PO_3)_2$  со стеклообразным  $NaPO_3$ , взятых в эквимольных количествах. При записи на пирометре кривые нагревания закристаллизованных после сплавления образцов имели площадки, отвечавшие эвтектическим температурам 690° и 565°C.

По данным [58] как кристаллические, так и стеклообразные полифосфаты цинка практически не растворимы в воде, но могут быть переведены в раствор кислым гидролизом при кипячении.

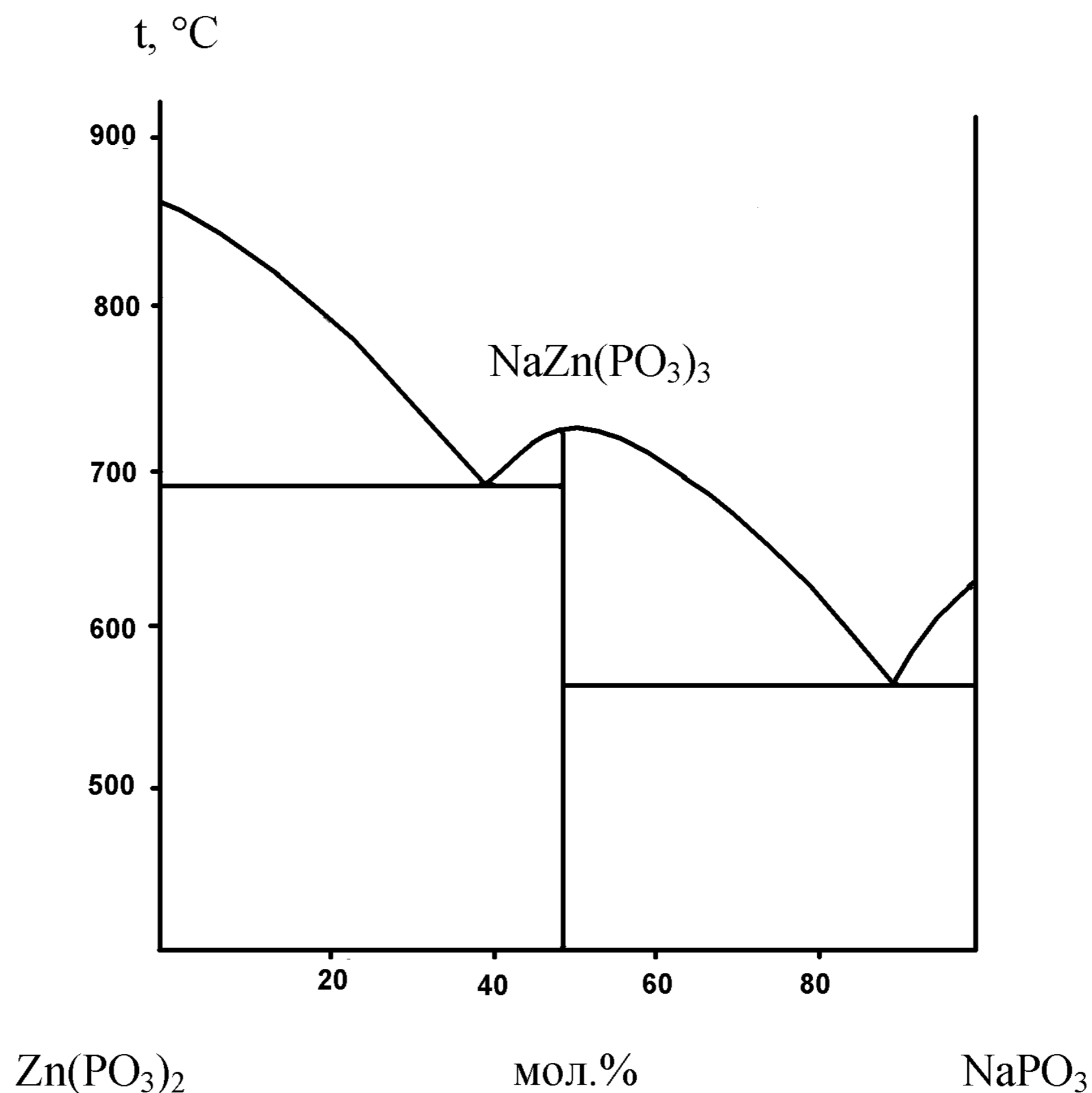


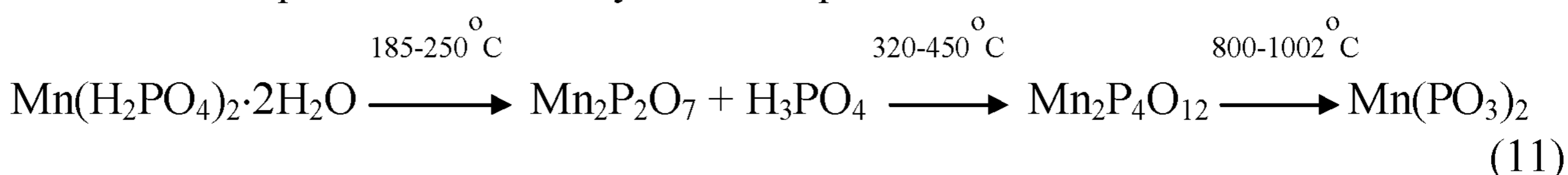
Рисунок 1 – Диаграмма плавкости системы  $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$

Полимерные фосфаты марганца, как и полифосфаты цинка, могут быть получены при термической дегидратации дигидратов однозамещенных фосфатов марганца (II). Авторами [64-67] установлено, что при нагревании  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  теряет две молекулы воды в интервале 90-185°C, одну молекулу – при 185-250°C и последнюю – в более широком интервале температур от 250 до 450°C. При этом, удаление первой молекулы конституционной воды сопровождается образованием конденсированных фосфатов и свободной фосфорной кислоты, количество которой в пересчете на  $P_2O_5$  достигает 20-23 мас.%. Конечным продуктом термообработки  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  является циклотетрафосфат марганца с незначительной примесью линейных конденсированных фосфатов. В работе [68] показано, что циклотетрафосфаты марганца при плавлении (1002°C) и последующем резким охлаждением переходят в полифосфаты.

Исследования авторов [69], проведенные при изучении системы  $MnO - P_2O_5$  показали, что в интервале температур 400-900°C в результате твердофазных реакций образуются только фосфаты марганца(II). В процессе их дальнейшего нагревания вплоть до 1300° С степень окисления Mn(II) сохраняется.

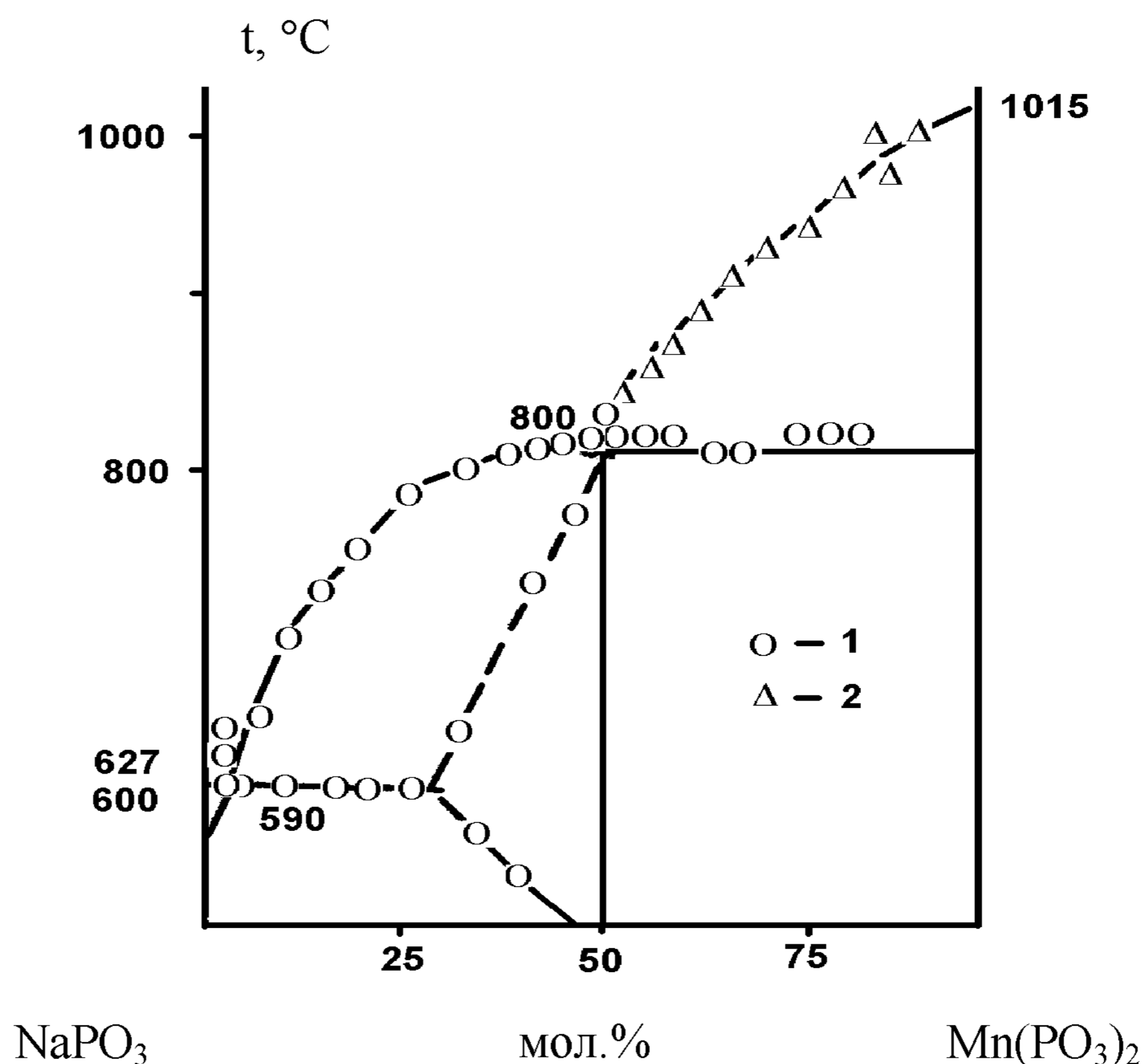
Также известно, что в области 38-50 мол.% MnO при температуре выше 1000°C образуется расплав, содержащий смесь конденсированных фосфатов, которые по данным бумажной хроматографии, состоят в основном из полифосфатов [70].

Таким образом, общая схема поликонденсации дигидрофосфата марганца может быть представлена следующим образом:



Кроме индивидуальных полифосфатов марганца известны также и бинарные системы. В работах [71-77] изучено взаимодействие полифосфата марганца с полифосфатами одно и двухвалентных металлов.

Исследуя взаимодействие в системе  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$  авторы [72] наблюдали образование полифосфата натрия-марганца  $\text{NaMnPO}_3$ , плавящегося инконгруентно (рисунок 2). Нонвариантная эвтектическая точка соответствует составу 3 мол.%  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$  плюс 97 мол.%  $\text{NaPO}_3$  с температурой эвтектики 590°C. Эвтектическая линия простирается до 27,5 мол.%  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ .



1 - данные термографии; 2 – визуальные наблюдения.

Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы  $\text{NaPO}_3 - \text{Mn}(\text{PO}_3)_2$