

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ИЗДАНИЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

**ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

**Том 55
Вып. 2**

Иваново 2012

Ф.Ф. Чаусов, И.С. Казанцева, Р.Г. Акашкина, С.П. Кузькина, Р.М. Закирова

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ

(Удмуртский государственный университет)
e-mail: chaus@uni.udm.ru

Проведено сравнительное исследование молекулярной структуры ингибиторов солеотложений и коррозии методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что ингибиторы отличаются степенью протонирования фосфонатных групп и содержанием неорганических примесей, что и приводит к ранее выявленному значительному различию их эксплуатационных показателей. Сделан вывод о сохранении при координации фосфонатной группы локализованной π -связи и об отсутствии у координированной фосфонатной группы тройной оси симметрии.

Ключевые слова: ингибиторы солеотложений, ингибиторы коррозии, комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с цинком, ИК спектр, рентгеноструктурный анализ

Сравнительным исследованиям ингибиторов солеотложений и коррозии в настоящее время заслуженно уделяется значительное внимание. Наиболее авторитетными специалистами убедительно доказано [1–3], что наиболее эффективными ингибиторами солеотложений, одновременно обеспечивающими защиту стали от коррозии в нейтральных и слабощелочных средах, являются комплексы органофосфоновых кислот с цинком.

В работе [4] проведено сравнительное исследование эксплуатационных показателей эффективности фосфонатоцинкатных ингибиторов различных производителей. Наиболее интересны результаты исследования 1-гидроксиэтилидендифосфонатоцинката натрия производства двух предприятий – ООО «Экоэнерго» (г. Ростов-на-Дону) по ТУ 2439-005-24210860-2007 (образец №1) и ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) по ТУ 2439-451-05763441-2004 (образец №2). Производители обоих продуктов позиционируют их как натриевую соль цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Между тем количественные показатели степени защиты образцов стали марки ВСтЗсп от солеотложений и коррозии в идентичных условиях и при идентичной дозе ингибитора, рассчитываемой по декларируемой предприятием изготовителем концентрации, оказались различными (табл. 1). Мы полагаем, что это обусловлено выпадением значительной части активного вещества или веществ образца №2 в осадок в процессе транспортирования и хранения, что может быть вызвано частичным разложением продукта.

Представители предприятия-производителя – ОАО «Химпром» в своей работе [5] придерживаются мнения о том, что продукт не разлагает-

ся, а выпадает в осадок конгруэнтно. Свое мнение обосновывают тем, что по данным химического анализа осадка его состав соответствует эмпирической формуле $\text{Na}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{Zn}(\text{ОЭДФ})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что близко к основному веществу.

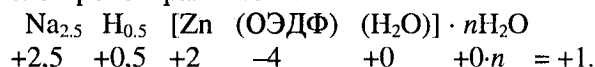
Таблица 1

Степень защиты образцов стали от солеотложений и коррозии в воде с жесткостью 9,2 мг-экв/дм³ образцами ингибиторов №1 и №2

Table 1. The protection degree of steel samples against scale and corrosion in water with hardness value of 9.2 mg-eqv/L with the samples of inhibitors №1 and №2

Образцы ингибитора	Степень защиты стали марки ВСтЗсп							
	от солеотложений, %				от коррозии, %			
	75°C		150°C		75°C		150°C	
	3 мг/л	5 мг/л	10 мг/л	20 мг/л	3 мг/л	5 мг/л	10 мг/л	20 мг/л
№1	87,2	94,0	95,5	98,0	82,2	92,0	80,7	93,2
№2	63,1	68,0	37,2	55,0	43,2	53,0	46,0	48,3

Однако количественный анализ не позволяет определить состав внутренней и внешней координационных сфер комплексного соединения. Достаточно подсчитать электрические заряды ионов, входящих в приведенную в [5] «формулу осадка», чтобы обнаружить нарушение требования электронейтральности:



Это позволяет сделать достаточно уверенное заключение, что осадок – не индивидуальное химическое соединение с приведенной формулой, а смесь нескольких веществ.

Таким образом, вопрос о составе и струк-

туре промышленно выпускаемых ингибиторов коррозии и солейотложений, а главное, о природе образующегося при хранении осадка не вполне прояснен, и актуально более детальное изучение состава и структуры промышленно выпускаемых ингибиторов солейотложений. Выяснение деталей молекулярной структуры цинковых комплексов органофосфоновых кислот важно для выявления причины различия эксплуатационных показателей этих препаратов и определения путей повышения качества ингибиторов солейотложений и коррозии.

Опубликованы работы по исследованию молекулярной структуры комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты с *d*- и *p*-элементами [6 – 8]. Однако строение цинкового комплекса было исследовано только методом спектроскопии КР в водном растворе [9].

В настоящей работе изложены результаты исследования ингибиторов, выпускаемых по ТУ 2439-005-24210860-2007 (образец №1) и по ТУ 2439-451-05763441-2004 (образец №2).

Для сравнения стабильности при хранения был приготовлен 25% водный раствор порошкообразного образца №1 и совместно с образцом №2 выдержан в темном месте при отсутствии внешних воздействий в течение шести месяцев при температуре 20°C. При этом раствор образца №1 не помутнел и не образовал осадка, а образец №2 помутнел и из него выпал обильный хлопьевидный осадок светло-желтого цвета. Выпадение осадка из образца №2 наблюдается и при эксплуатации дозирующего оборудования для ингибиторов на объектах теплоэнергетики, причем осадок выпадает настолько обильно, что часто забивает даже достаточно широкие трубы.

После этого образец №2 был расфракционирован путем фильтрования. Осадок, оставшийся на фильтре, был высушен до постоянной массы при комнатной температуре, чтобы избежать любого изменения его структуры и состава. Жидкая фракция была выпарена, а выделившееся из нее основное вещество также было высушено до постоянной массы при температуре 105±2°C.

ИК спектры пропускания суспензий указанных веществ в вазелиновом масле (нуйоле) в области частот от 2800 до 400 см⁻¹, полученные дифференциальным методом на двухлучевом ИК-спектрометре ИКС-29, представлены на рис. 1. Погрешность измерений по шкале волновых чисел в диапазоне 2800–1200 см⁻¹ не превышает ± 0,1%, в диапазоне 1200–400 см⁻¹ – ± 0,15%. Фрагментарность спектрограмм, не снижающая их достоверности и информативности, объясняется использованием нуйола в качестве иммерсионной среды при подготовке образцов.

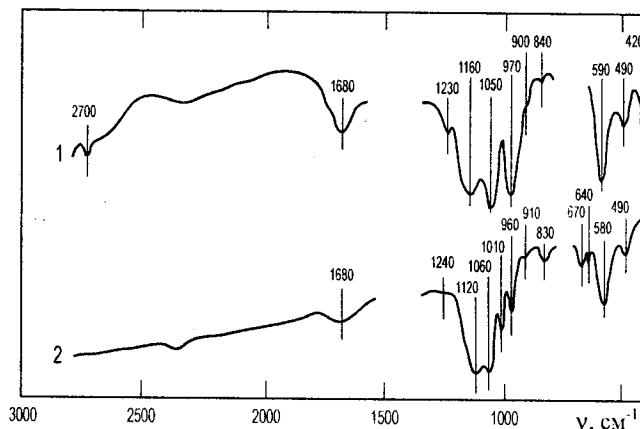


Рис. 1. ИК спектры образца №1 (кривая 1) и образца №2 (кривая 2)

Fig. 1. IR spectra of sample №1 (curve 1) and the sample №2 (curve 2)

Можно заключить, что основное вещество в обоих случаях представляет собой комплекс ОЭДФ с Zn. Это подтверждается тем, что полученные спектры близки к колебательному спектру цинкового комплекса ОЭДФ, полученному ранее методом спектроскопии КР [9], а также хорошей корреляцией с описанными в литературе ИК и КР-спектрами комплексов ОЭДФ с Cr(II), Cr(III), Zr и Ge [6 – 8].

Полосы поглощения при 1680 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям воды, присутствующей в продукте. Полосы поглощения при 420 и 480–490 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связей O–P–O. Интенсивная полоса при 580–590 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи Zn–O. Это подтверждается не только аналогичным отнесением соответствующей полосы в работе [9], но и расчетом. В работе [6] показано, что частота валентных колебаний связи Cr–O в кристаллическом комплексе ОЭДФ с Cr(II) составляет $\nu_{Cr-O} \approx 640-650 \text{ см}^{-1}$. Как известно [10], в приближении гармонического осциллятора частота валентных колебаний составляет

$$\nu = (2\pi)^{-1}(k/m^*)^{1/2}, \quad (1)$$

где k – силовая константа химической связи, определяемая распределением электронной плотности, $m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – эффективная масса осциллятора, выражаемая через массы колеблющихся атомов m_1 и m_2 . Исходя из близости структуры внешних электронных оболочек Cr(II) и Zn, можно предположить, что в первом приближении $k_{Cr-O} \approx k_{Zn-O}$ и, следовательно, $\nu \propto (m^*)^{-1/2}$. При таком допущении частота валентных колебаний связи Zn–O может быть оценена из известных значений атомных масс хрома m_{Cr} и цинка m_{Zn} по формуле

$$\nu_{Zn-O} \approx \nu_{Cr-O} [m_{Cr}(m_{Zn} + m_O) / m_{Zn}(m_{Cr} + m_O)], \quad (2)$$

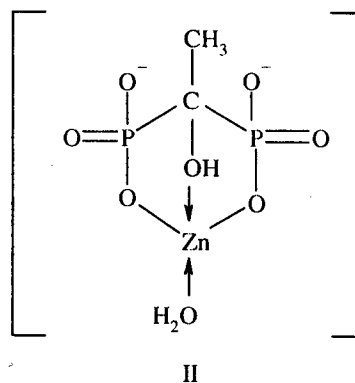
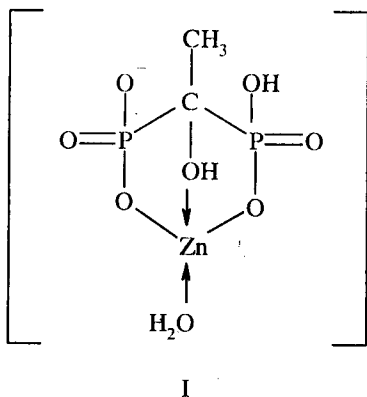
что дает $\nu_{Zn-O} \approx 620 \text{ см}^{-1}$. Смещение к 580–590 см⁻¹ вызвано, по-видимому, большей электронной

плотностью, обусловленной заполнением $3d$ -орбитали Zn и влиянием группы PO_3 , в которую входит атом кислорода.

Полосы при $640\text{--}670\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей $C\text{--}P$, при $830\text{--}840\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям связи $C\text{--}C$.

Полосы при $900\text{--}910$ и $960\text{--}970\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи $P\text{--}O(H)$ протонированных фосфонатных групп, что свидетельствует о том, что комплексы являются частично протонированными. Присутствующая только в спектре образца №2 полоса при 1010 см^{-1} относится к валентным колебаниям группы полностью депротонированной группы PO_3 ; в спектре образца №1 эта полоса не наблюдается. Полосы при $1050\text{--}1060$ и $1120\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ относятся, соответственно, к симметричным и несимметричным валентным колебаниям группы PO_2 . В спектрах обоих препаратов присутствует полоса при $1230\text{--}1240\text{ см}^{-1}$, относящаяся к локализованной связи $P=O$. Это позволяет сделать вывод о том, что координация PO_3 -группы атомом Zn происходит с сохранением локализованной π -связи $P=O$, атомы кислорода в группе PO_3 не равноправны, а сделанный в работе [11] вывод о наличии у группы PO_3 оси симметрии третьего порядка не соответствует действительности. Отсутствие у фосфонат-иона оси симметрии третьего порядка подтверждается и работами по детальному исследованию структуры кристаллических комплексов органофосфоновых кислот с ионами магния, кальция, стронция, бария и цинка [12, 13].

В спектре образца №1 наблюдается также полоса поглощения при 2700 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи $(P)O\text{--}H$, которая отсутствует у образца №2. Это позволяет сделать вывод о том, что основным веществом образца №1 является преимущественно протонированная форма комплекса ОЭДФ с цинком (I), а образец №2 содержит по преимуществу полностью депротонированный комплекс (II).



Вопрос о координации атомом цинка гидроксильного кислорода, как и ранее в работе [9], нельзя считать однозначно разрешенным. Уширение полосы связи $(P)O\text{--}H$ при 2700 см^{-1} указывает на участие протона в водородной связи. Однако, как и ранее в работе [14], не представляется возможным однозначно решить вопрос о том, является ли эта водородная связь внутри- или межмолекулярной.

Исследование структуры осадка, выпавшего при хранении образца №2, проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 в CoK_{α} -излучении с длиной волны $\lambda = 1,79\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ м}$). Полученные данные обрабатывали и идентифицировали по стандартной методике [15]. Результаты исследования представлены на рис. 2 и в табл. 2. На рис. 2 представлена дифрактограмма осадка, выпавшего из образца №2. Основные дифракционные линии сопровождаются отметками межплоскостных расстояний d (Å), вычисленных по формуле Вульфа – Брэгга $d = \lambda/2\sin\theta$ [16]. Из сопоставления с эталонными данными (табл. 2) можно сделать вывод, что осадок состоит в основном из гемипентагидрата фосфита цинка ($ZnHPO_3 \cdot 2,5H_2O$) и тригидрата моногидрофосфата цинка ($ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$). Все без исключения интенсивные дифракционные линии осадка относятся к стандартным дифрактограммам этих веществ с погрешностью менее $2 \cdot 10^{-12}\text{ м}$, а большинство линий – с погрешностью не более $5 \cdot 10^{-13}\text{ м}$, что свидетельствует о достоверной идентификации этих веществ в осадке. Примеси других веществ, например, $ZnCO_3$, ZnO и $NaHCO_3$, можно лишь предполагать.

Таблица 2

Идентификация кристаллических фаз в осадке
Table 2. Identification of crystalline phases in the precipitate

Межплоскостные расстояния, Å	
$ZnHPO_3 \cdot 2,5H_2O$	$ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$
4,18	
	3,98
3,56	

	3,49
3,41	
	3,35
	3,29
	3,17
3,09	
	3,02
2,91	
2,80	
2,70	
	2,67
	2,59
	2,51
	2,47
	2,36
	2,23
2,21	
2,15	
2,06	
2,01	
	1,95
1,90	
1,81	

Примечание: значения межплоскостных расстояний, выделенные жирным прифтом, совпадают с эталонными с погрешностью не более $5 \cdot 10^{-13}$ м, остальные — не более $2 \cdot 10^{-12}$ м

Note: The values of interplanar distances selected with bold are equal to standard with the error of no more than $5 \cdot 10^{-13}$ m, the other — no more than $2 \cdot 10^{-12}$ m

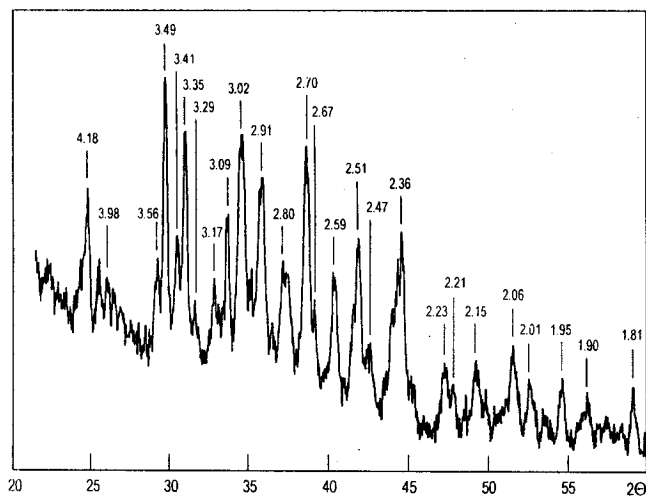


Рис. 2. Дифрактограмма осадка, выпавшего из образца №2
Fig. 2. The X-ray pattern of the precipitate depositing from sample №2

Возможно, фосфит и моногидрофосфат цинка образуются в образце №2 либо как побочный продукт в результате взаимодействия ионов цинка с фосфористой и фосфорной кислотами, присутствующими в продукте как примесь. С другой стороны, возможно и химическое разложение

вещества (II) с образованием указанных продуктов. Таким образом, происхождение в образце №2 веществ, образующих при хранении осадок, достоверно не выяснено. Однако отметим, что ни фосфит, ни моногидрофосфат цинка не обладают доказанными свойствами ингибиторов солеотложений, а ингибирующее действие моногидрофосфата цинка на коррозию черных металлов слабо выражено. Таким образом, осадок, выпадающий из образца №2, представляет собой не основное вещество, а смесь «балластных» примесей. Возможно, в осадке присутствует и примесь основного вещества, ответственная за повышенный фон некогерентно рассеянного излучения (рис. 2).

При нагревании или разбавлении образца №2 с выпавшим осадком возможно полное растворение осадка. Однако, как уже указано выше, входящие в состав осадка вещества не обладают свойствами ингибиторов. Реакция с участием веществ, входящих в осадок, ведущая к образованию основного вещества (II), также не представляется возможной. Поэтому растворение выпавшего осадка не может привести к повышению эффективности продукта как ингибитора солеотложений и коррозии. Более целесообразным представляется удаление выпавшего осадка путем фильтрации.

Очевидно, образование «балластных» примесей в образце №2 приводит к снижению выхода целевого продукта и, возможно, его частичному распаду при хранении. Это и определяет относительно более низкую эффективность этого препарата как ингибитора солеотложений и коррозии, по сравнению с образцом №1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат. 1999. 245 с.; Balaban-Irmenin Yu.V., Lipovskikh V.M., Rubashov A.M. Protection from internal corrosion of pipes of water heat nets. M.: Energoatomizdat. 1999. 255 p. (in Russian).
2. Цуканова Т.В. Использование комплексных соединений при подготовке добавочной воды для оптимизации водно-химического режима водогрейных котлов и систем теплоснабжения. Автореф. дисс. ... к.т.н. М.: МЭИ. 2007. 20 с.; Zukanova T. V. Usage of complex compounds at processing additional water for optimization of water-chemical regime of hot-water boilers and systems of heat supply. Extended abstract of dissertation for candidate of tech. science. M: MEI. 2007. 20 p. (in Russian).
3. Чаусов Ф. Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 63–67; Chausov F. F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 63–67 (in Russian).
4. Чаусов Ф.Ф. // Экология и промышленность России. 2009. № 2. С. 8–12; Chausov F. F. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2009. N. 2. P. 8–12 (in Russian).

5. **Тарасов С.Г., Дубровский А.Д.** // Новости теплоснабжения. 2008, № 10. С. 50–51;
Tarasov S. G., Dubrovskiy A. D. // Novosti teplosnabzheniya. 2008. N. 10. P. 50–51 (in Russian).
6. **Попова Т.В., Смотрица Т.В., Денисова О.Н., Аксёнова И.В.** // Координационная химия. 2001. Т. 27. № 1. С. 42–45;
Popova T.V., Smotrina T.V., Denisova O.N., Aksenova N.V. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2001. V. 27. N 1. P. 38–40.
7. **Jayswal A., Chudasama U.** // Turkish Journal of Chemistry. 2008. V. 32. № 1. P. 63–74.
8. **Сейфуллина И.И., Марцишко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С.** // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 928–937;
Seiyfullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G., Sergienko V.S. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2004. V. 49. N 6. P. 844–852 (in Russian).
9. **Мюнд Л.М., Бусько Е.А., Терехин С.Н., Бурков К.А.** // Журнал прикладной спектроскопии. 1989. № 3. С. 416–420;
Myund L.M., Bus'ko E.A., Terekhin S.N., Burkov K.A. // Journal of applied spectroscopy. 1989. V. 50. N 3. P. 285–288.
10. **Ферми Э.** Молекулы и кристаллы. М.: Гос. изд-во иностран. ли-ры. 1947. 264 с;
Fermi E. Molecules and crystals. Leipzig: Johann Ambrosius Barth. 1938. 234 p.
11. **Потанов С.А.** // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ИРГА. 2003. С. 20–28;
Potapov S.A. // Proceedings of Conference “Modern technologies of water processing and equipment protection from corrosion and scale formation”. M.: IREA. 2003. P. 20–28 (in Russian).
12. **Demadis K.D., Katarachia S.D., Zhao H., Baran P., Raptis R.G.** // Crystal growth and design. 2006. V. 6. N 4. P. 836–838.
13. **Demadis K.D., Katarachia S.D.** // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. 2004. N 3. P. 627–648.
14. **Бусько Е.А., Мюнд Л.А., Терехин С.Н., Бурков К.А., Дятлова Н.М., Волкова Н.А.** // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 603–607;
Bus'ko E.A., Myund L.M., Terekhin S.N., Burkov K.A., Dyatlova N.M., Volkova N.A. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1988. V. 33. N 3. P. 603–607 (in Russian).
15. **Миркин Л. И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз. 1961. 864 с;
Mirkin L.I. Handbook on X-ray analysis of poly crystals. M.: Fizmatgiz. 1961. 864 p. (in Russian).
16. **Вайнштейн Б. К.** Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука. 1979. 384 с.;
Vaiynshtein B.K. Modern Crystallography. V.1. Fundamentals of Crystals. Berlin: Springer Verlag. 1994. 416 p.

Кафедра физики твердого тела