

Анализ ингибиторов «Афон 230-23А» и «Опцион-313»

Сравнительным исследованием ингибиторов солеотложений и коррозии сейчас заслуженно уделяется значительное внимание. В настоящее время наиболее авторитетными специалистами убедительно доказано [1–3] и, следовательно, общепризнано, 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 эффективности фосфонатоцинкатных ингибиторов различных производителей. Для нас наиболее интересны результаты исследования препарата «Афон 230-23А» производства компании ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) и препарата «Опцион-313-2» компании ООО «Экоэнерго» (г. Ростов-на-Дону).

Предприятия-производители обоих продуктов позиционируют их как натриевую соль цинкового комплекса оксиэтилидендифосфоновой кислоты — оксиэтилидендифосфонатоцинкат натрия. Между тем, количественные показатели степени защиты образцов стали марки ВСт3 сп от солеотложений и коррозии в идентичных условиях и при идентичной дозе ингибитора, рассчитываемой по декларируемой предприятием-изготовителем концентрации, оказались различными. Так, степень защиты от коррозии $Z_{кор}$ при концентрации препарата 3 мг/дм³ для ингибитора «Афон 230-23А» составила 41–46%, а для ингибитора «Опцион-313-2» — 82–83%. Степень защиты от солеотложений $Z_{СО}$ при той же концентрации для препарата «Афон 230-23А» составила 63–77%, а для ингибитора «Опцион-313-2» — 87–99%. Мы полагаем, что это обусловлено выпадением значительной части активного вещества или веществ ингибитора в осадок в процессе транспортирования и хранения, что может быть вызвано частичным разложением продукта.

Однако, необходимо принять во внимание и мнение представителей компании ОАО «Химпром» — производителя «Афон 230-23А» [5]: «Предположение о “частичном разложении продукта (“Афон 230-23А”) во время транспортирования и хранения” не имеет под собой никакой основы. Данный вопрос можно легко разрешить, проведя элементарный химический анализ осадка. Так, согласно проведенному нами исследованию, осадок продукта “Афон 230-23А” имеет состав $Na_{2,5}H_{0,5}[Zn(OЭДФ)(H_2O)] \cdot nH_2O$, что соответствует основному веществу».

Представители предприятия не уточняют, какой объем исследований осадка ими проведен. Во всяком случае, «элементарный химический анализ» не позволяет определить состав внутренней и внешней координационных сфер данного комплексного соединения, отграниченных посредством квадратных скобок. Достаточно подсчитать электрические заряды ионов, входящих в приведенную в [5] «формулу осадка», чтобы обнаружить нарушение требования электро-нейтральности (табл. 1).

Предприятия-производители обоих продуктов позиционируют их как натриевую соль цинкового комплекса оксиэтилидендифосфоновой кислоты (оксиэтилидендифосфонатоцинкат натрия). Но, однако, при этом количественные показатели степени защиты образцов от солеотложений и коррозии в идентичных условиях оказались различными

Это позволяет сделать достаточно уверенное заключение, что осадок — не индивидуальное химическое соединение с приведенной формулой, а смесь нескольких веществ. Далее обнаруживается, что авторы работы [5] сами не уверены в идентичности осадка основному веществу: «Что касается пункта... “Химически индивидуальный оксиэтилидендифосфонатоцинкат натрия”, то непонятно, каким способом был получен и выделен данный комплекс, каким методом определялся его состав, является ли он индивидуальным соединением, непонятен также фазовый состав данного комплекса и его структура. Если ранее данное соединение было выделено в кристаллическом виде и подтвержден его состав, то надо хотя бы привести ссылку на данный литературный источник...». Очевидно, что если бы представители предприятия были уверены в том, что выделенный из продукта «Афон 230-23А» твердый осадок идентичен основному веществу, то

∴ Идентификация кристаллических фаз в осадке табл. 1

Na _{2,5}	H _{0,5}	[Zn	(OЭДФ)	(H ₂ O)]	nH ₂ O
+2,5	+0,5	+2	-4	+0	+0-n = +1

в дополнительных доказательствах существования основного вещества в твердом виде не было бы необходимости.

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

Авторы: Ф.Ф. ЧАУСОВ, к.х.н.,
И.С. КАЗАНЦЕВА, Р.Г. АКАШКИНА,
С.П. КУЗЬКИНА, Р.М. ЗАКИРОВА, Удмуртский
государственный университет (УдГУ)



❖ **Рис. 1.** Внешний вид препарата «Афон 230-23А» и 25%-го водного раствора препарата «Опцион-313-2» после хранения в течение шести месяцев при температуре 20 °С

В настоящей работе рассмотрены два продукта: порошкообразный ингибитор «Опцион-313-2» и вышеописанный препарат «Афон 230-23А».

Для сравнения стабильности при хранении был приготовлен 25%-й водный раствор порошкообразного препарата «Опцион-313-2» и совместно с продуктом «Афон 230-23А» выдержан в темном месте при отсутствии внешних воздействий в течение шести месяцев при температуре 20 °С. Внешний вид образцов после выдерживания показан на рис. 1. Можно заключить, что раствор препарата «Опцион-313-2» не помутнел и не образовал осадка, а ингибитор «Афон 230-23А» помутнел, и из него выпал обильный хлопьевидный осадок светло-желтого цвета. Выпадение осадка из препарата «Афон 230-23А» наблюдается и при эксплуатации дозирующего оборудования для ингибиторов на объектах теплоэнергетики, причем осадок выпадает настолько обильно, что часто забивает достаточно широкие трубы (рис. 2).

После этого препарат «Афон 230-23А» 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 °С.

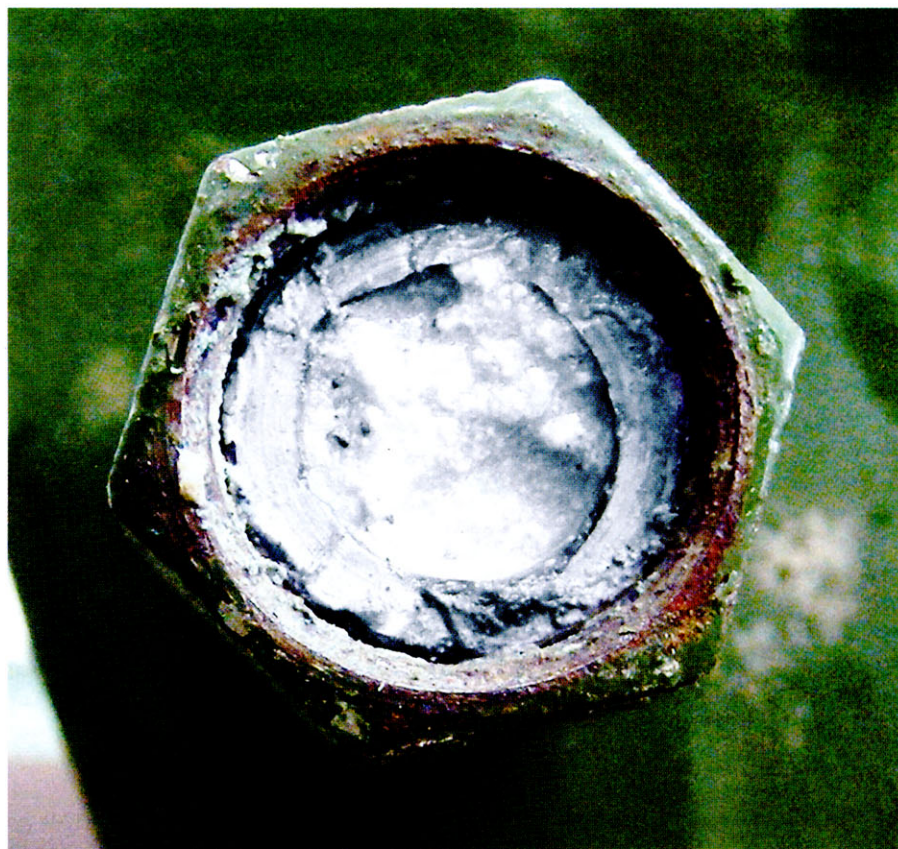
Исследование состава и молекулярной структуры основного вещества ингибиторов «Опцион-313-2» и «Афон 230-23А» было проведено методом инфракрасной

(ИК) спектроскопии. ИК-спектры пропускания суспензий указанных веществ в вазелиновом масле (нуйоле) в области частот от 2800 до 400 см⁻¹ дифференциальным методом на двухлучевом ИК-спектрометре ИКС-29 представлены на рис. 3. 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.

Можно заключить, что основное вещество в обоих случаях представляет собой комплекс ОЭДФ с цинком. Это подтверждается тем, что полученные колебательные молекулярные спектры идентичны колебательному спектру оксиэтилидендифосфатаоцинката, полученному ранее методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [6], а также хорошей корреляцией с описанными в литературе ИК- и КР-спектрами комплексов ОЭДФ с хромом (II), хромом (III), цирконием и германием [7, 8, 9].

Полосы поглощения при 1680 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям воды, присутствующей в продукте. В свою очередь, полосы поглощения при



❖ **Рис. 2.** Глухое забивание трубопровода дозирующего устройства осадком, выпавшим из препарата «Афон 230-23А» (внутренний диаметр трубопровода 12 мм)

420 и 480–490 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связей О—Р—О. Интенсивная полоса при 580–590 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи Zn—O. Это подтверждается не только аналогичным отнесением соответствующей полосы в работе [6], но и расчетом. В работе [7] показано, что частота валентных колебаний связи Cr—O в кристаллическом комплексе Cr(II)ОЭДФ составляет $\nu_{Cr-O} \approx 640-650$ см⁻¹. Как известно [10], частота валентных колебаний составляет, в приближении гармонического осциллятора:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}},$$

где k — силовая константа химической связи, определяемая распределением электронной плотности; m^* — эффективная масса осциллятора, выражаемая массами колеблющихся атомов m_1 и m_2 :

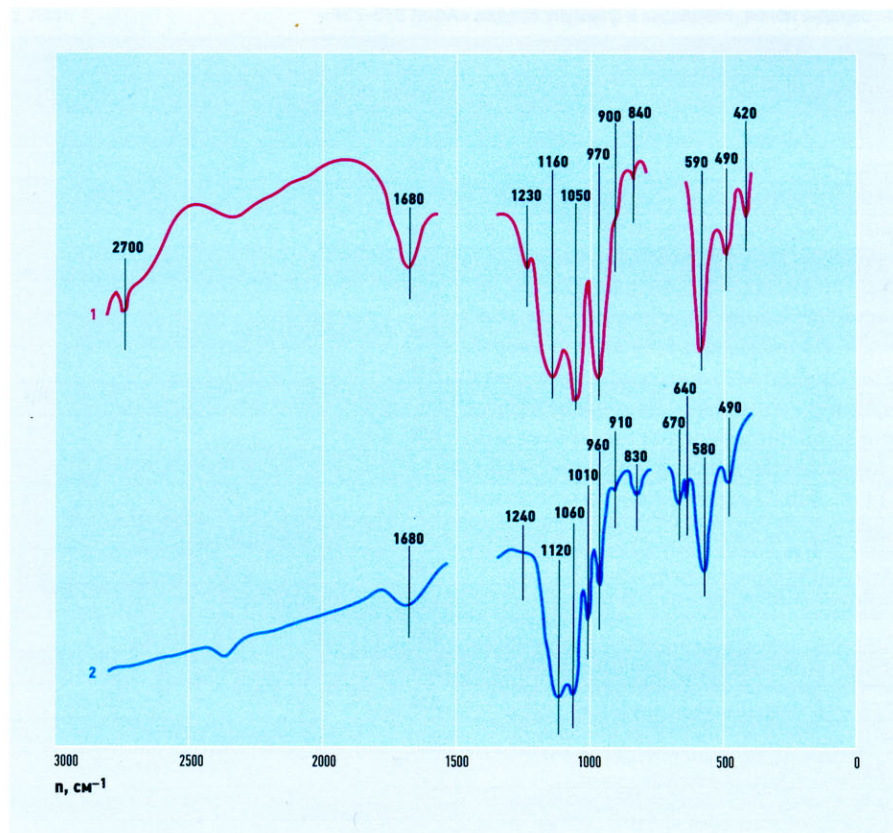
$$m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Исходя из близости структуры электронных оболочек близких d -металлов 4-го периода — хрома (II) и цинка, можно предположить, что в первом приближении $\nu \propto \sqrt{m^*}$. Отсюда следует, что частота валентных колебаний связи Zn—O может быть оценена из известных значений атомных масс хрома m_{Cr} и цинка m_{Zn} по формуле:

$$\nu_{Zn-O} \approx \nu_{Cr-O} \frac{m_{Cr}(m_{Zn} + m_O)}{m_{Zn}(m_{Cr} + m_O)},$$

что дает $\nu_{Zn-O} \approx 620$ см⁻¹. Смещение к 580–590 см⁻¹ вызвано, по-видимому, влиянием группы PO₃, в которую входит атом кислорода. Полосы при 640–670 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связей С—Р, при 830–840 см⁻¹ — к валентным колебаниям связи С—С.

Полосы при 900–910 и 960–970 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связи Р—ОН протонированных фосфонатных групп, что свидетельствует о том, что комплексы являются частично протонированными. Присутствующая только в спектре основного вещества препарата «Афон 230-23А» полоса при 1010 см⁻¹ относится к валентным колебаниям группы полностью депротонированной группы PO₃; в спектре препарата «Оптион-313-2» эта полоса не наблюдается. Полосы при 1050–1060 и 1120–1160 см⁻¹ относятся, соответственно, к симметричным и несимметричным валентным колебаниям группы PO₂. В спектрах обоих препаратов присутствует полоса при 1230–1240 см⁻¹, относящаяся к локализованной свя-



:: Рис. 3. ИК-спектры препаратов «Оптион-313-2» (кривая 1) и основного вещества ингибитора «Афон 230-23А» (кривая 2)

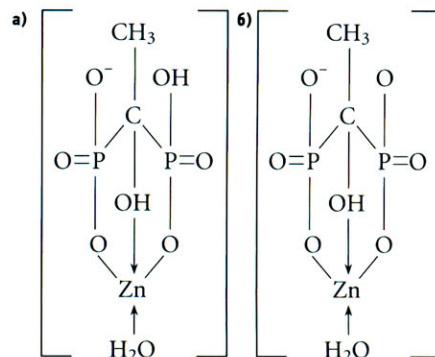
зи Р=О. Это позволяет сделать вывод о том, что координация PO₃-группы атомом Zn происходит с сохранением локализованной π -связи Р=О, атомы кисло-

сов оргонофосфоновых кислот с ионами магния, кальция, стронция, бария и цинка [12, 13].

В спектре препарата «Оптион-313-2» наблюдается также полоса поглощения при 2700 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связи PO—H, отсутствующая у препарата «Афон 230-23А». Это позволяет сделать вывод о том, что основным веществом препарата «Оптион-313-2» является в основном протонированная форма комплекса ОЭДФ с цинком (на схеме слева), а препарат «Афон 230-23А» содержит по преимуществу полностью депротонированный комплекс (на схеме справа). Вопрос о координации атомом цинка гидроксильного кислорода, как и ранее в работе [6], нельзя считать однозначно разрешенным.

Исследование состава и молекулярной структуры основного вещества ингибиторов «Оптион-313-2» и «Афон 230-23А» было проведено методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Рассматривались ИК-спектры пропускания суспензий указанных веществ в вазелиновом масле (нуйоле) в области частот от 2800 до 400 см⁻¹ дифференциальным методом на двухлучевом ИК-спектрометре ИКС-29

рода в ионе PO₃ не равноправны, а сделанный в работе [11] вывод о наличии у группы PO₃ оси симметрии третьего порядка не соответствует действительности. Отсутствие у фосфонат-иона оси симметрии третьего порядка подтверждается и широко известными среди специалистов фундаментальными работами по детальному исследованию структуры кристаллических комплек-



∴ Заряды ионов, входящих в формулу осадка «Афон 230-23А»

табл. 2

Межплоскостные расстояния*, Å	
ZnHPO ₃ ·2,5H ₂ O	ZnHPO ₄ ·3H ₂ O
4,18	–
–	3,98
3,56	–
–	3,49
3,41	–
–	3,35
–	3,29
–	3,17
3,09	–
–	3,02
2,91	–
2,8	–
2,7	–
–	2,67
–	2,59
–	2,51
–	2,47
–	2,36
–	2,23
2,21	–
2,15	–
2,06	–
2,01	–
–	1,95
1,9	–
1,81	–

* Значения межплоскостных расстояний, выделенные жирным шрифтом, совпадают с эталонными с погрешностью не более 5×10^{-13} м, остальные — не более 2×10^{-12} м.

Исследование структуры осадка, выпавшего при хранении препарата «Афон 230-23А», проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-6» в Co-Kα излучении с длиной волны $\lambda = 1,79 \text{ Å}$ ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$). Полученные данные, естественно, обрабатывали и идентифицировали по стандартной методике [14]. Результаты исследования представлены на рис. 4 и в табл. 1. На рис. 4 представлена дифрактограмма осадка, выпавшего из препарата «Афон 230-23А», как зависимость интенсивности рассеянного излучения от двойного угла скольжения луча 2Θ . Основные дифракционные линии сопровождаются отметками межплоскостных расстояний $d(\text{Å})$, вычисленных по формуле Вульфа-Брэгга [15]:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\Theta}$$

Из сопоставления с эталонными данными (табл. 1) можно сделать вывод, что осадок состоит в основном из гемипентагидрата фосфита цинка ($\text{ZnHPO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) и тригидрата моногидрофосфата цинка ($\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Все

без исключения интенсивные дифракционные линии осадка относятся к стандартным дифрактограммам этих веществ с погрешностью менее 2×10^{-12} м, а большинство линий — с погрешностью не более 5×10^{-13} м, что свидетельствует о достоверной идентификации этих веществ в осадке. Примеси других веществ, например, ZnCO_3 , ZnO и NaHCO_3 , можно лишь предполагать.

Возможно, фосфит и моногидрофосфат цинка образуются в препарате «Афон 230-23А» либо как побочный продукт в результате взаимодействия ионов цинка с фосфористой и фосфорной кис-

Можно заключить, что основное вещество в обоих случаях представляет собой комплекс ОЗДФ с цинком. Это подтверждается тем, что полученные колебательные молекулярные спектры идентичны колебательному спектру оксиэтилидендифосфонатоцинка, полученному ранее методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), а также хорошей корреляцией с описанными в литературе ИК- и КР-спектрами комплексов ОЗДФ с хромом (II), хромом (III), цирконием и германием



∴ Образец глубокой коррозии металла, образующейся в случае неиспользования методов борьбы с коррозией вообще

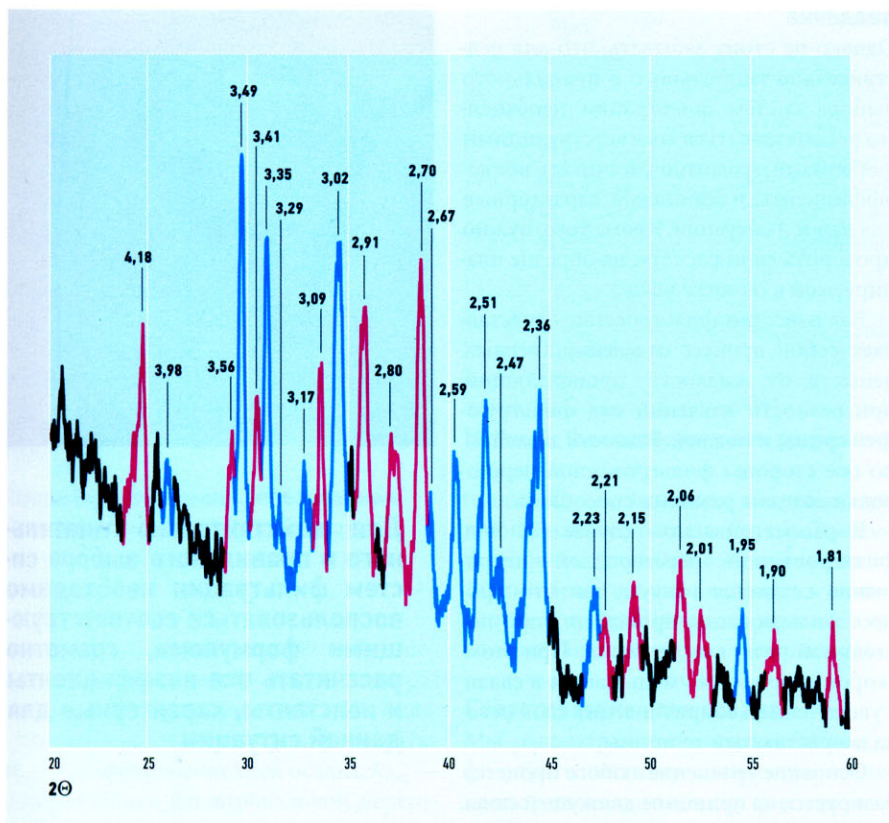


Рис. 4. Дифрактограмма осадка, выпавшего из препарата «Афон 230-23А» и отнесение основных дифракционных линий (красные — $ZnHPO_4 \cdot 2,5H_2O$, синие — $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$)

лотами, присутствующими в продукте как примесь. С другой стороны, возможно и химическое разложение вещества (на схеме слева) с образованием указанных продуктов.

Таким образом, происхождение в препарате «Афон 230-23А» 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 препарата «Афон 230-23А», представляет собой не основное вещество, а смесь «балластных» примесей. Справедливости ради надо отметить, что в осадке, возможно, присутствует и примесь основного вещества, ответственная за повышенный фон некогерентно рассеянного излучения, проследиваемый на рис. 4.

Далее, при нагревании или разбавлении препарата «Афон 230-23А» 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 основ-

ного вещества (на схеме справа), 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 фильтрования.

Очевидно, образование «балластных» примесей в препарате «Афон 230-23А» 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 препаратом «Опцион-313-2».

Выводы

1. Действующим веществом обоих исследованных препаратов является оксиэтилидендифосфат натрия. Координация фосфонат-иона атомом цинка происходит с сохранением локализованной π -связи $P=O$, ось симметрии третьего порядка у фосфонат-иона отсутствует.
2. Препарат «Опцион-313-2» представляет собой практически химически индивидуальный оксиэтилидендифосфат натрия в форме протонированного комплекса, являющийся

эффективным ингибитором солеотложений и коррозии, и может быть рекомендован к применению в этом качестве.

3. Препарат «Афон 230-23А» представляет собой водный раствор, содержащий депротонированный комплекс ОЭДФ с цинком и «балластные» примеси — фосфит и моногидрофосфат цинка, происхождение которых однозначно не установлено. При хранении «балластные» примеси выпадают в осадок, а оставшийся раствор основного вещества после фильтрования может быть использован по назначению при условии коррекции его дозировки по результатам контроля фактического содержания цинкового комплекса ОЭДФ. ●

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. — М.: Энергоатомиздат, 1999.
2. Цуканова Т.В. Использование комплексных соединений при подготовке добавочной воды для оптимизации водно-химического режима водогрейных котлов и систем теплоснабжения. Автореферат диссертации. — М.: МЭИ, 2007.
3. Чаусов Ф.Ф. Эффективный способ защиты стального оборудования инженерных сетей от коррозии // Экология и промышленность России, №2/2009.
4. Чаусов Ф.Ф. Сравнение эффективности защиты стали от коррозии и солеотложений различными ингибиторами // Новости теплоснабжения, №9/2008.
5. Тарасов С.Г., Дубровский А.Д. Комментарии к статье Ф.Ф. Чаусова «Сравнение эффективности защиты стали от коррозии и солеотложений различными ингибиторами» // Новости теплоснабжения, №10/2008.
6. Мюнд Л.М., Бусько Е.А., Терехин С.Н., Бурков К.А. Изучение комплексообразования $Zn(II)$ с гидроксидиэтилендифосфоновой кислотой в водном растворе методом спектроскопии КР // Прикладная спектроскопия, №3/1989.
7. Попова Т.В., Смотрина Т.В., Денисова О.Н., Аксенова Н.В. Комплексные соединения хрома (II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой // Координационная химия, №1/2001.
8. Jayswal A., Chudasama U. Synthesis and characterization of a novel metal phosphonate, zirconium (IV) hydroxy ethylidene diphosphonate, and its application as an ion exchanger // Turkish Journal of Chemistry, №1/2008.
9. Сейфуллина И.И., Марцино Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. Синтез, свойства и строение полиядерных оксиэтилидендифосфатогерманатов; кристаллическая и молекулярная структура двух солей на их основе // Неорганическая химия, №6/2004.
10. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. — М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1947.
11. Потапов С.А. Комплексонный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения / В сб. мат. конф. «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». — М.: ИРЕА, 2003.
12. Demadis K.D., Katarachia S.D., Zhao H., Baran P., Raptis R.G. Alkaline earth metal organotriphosphonates: inorganic-organic polymeric hybrids from dication-dianion association // Journal "Crystal growth and design", №4/2006.
13. Demadis K.D., Katarachia S.D. Metal-phosphonate chemistry: synthesis, crystal structure of calcium-aminotris-(methylene-phosphonate) and inhibition of $CaCO_3$ crystal growth // Journal "Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements", №3/2004.
14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Физматгиз, 1961.
15. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. — М.: Наука, 1979.