

*Гульмира Бектургановна БЕКЕНОВА —
доцент кафедры автомобильного
транспорта Петропавловского
института бизнеса и управления,
кандидат технических наук;
Виктория Игоревна КАПРАЛОВА —
старший научный сотрудник
лаборатории химии фосфорных
удобрений Института химических наук
им. А. Б. Бектурова (г. Алматы),
кандидат химических наук*

УДК 546.186+620.193.15

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

АННОТАЦИЯ. Исследован химический состав шлаков, образующихся при сжигании богатых фосфорных шламов. Разработаны физико-химические основы и технологические процессы переработки техногенных отходов на неорганические материалы, которые могут применяться в качестве эффективных ингибиторов коррозии и растворов фосфатирования.

The chemical composition of waste products from the phosphoric industry has been investigated. It has been suggested that physical-chemical basis and technological scheme conversion of shlam phosphoric acids slag into the inhibition of steel corrosion and phosphate solution.

Бассейн Каратау относится к числу наиболее крупных месторождений фосфатного сырья. Фосфориты характеризуются неоднородным и сложным минералогическим составом, представленным фторапатитом, кремнеземом и карбонатами с примесью алюмосиликатных и железистых минералов. Содержание основных компонентов в руде колеблется в широких пределах. При переработке фосфоритов на элементный фосфор образуется ряд отходов, одним из которых является фосфорный шлак, также имеющий достаточно сложный состав. Его минеральная часть в основном представлена фосфором, фосфатами различных металлов и оксидом кремния. При сжигании богатых фосфорных шламов в циклонных печах получают шлаки, химический состав которых определяется технологическим режимом процесса восстановления природных фосфатов, их составом и рядом других факторов. Эти отходы очень токсичны и отравляют не только воздушный бассейн, но также представляют серьезную угрозу загрязнения грунтовых вод. Их количество достаточно велико — на 100 тонн фосфора в среднем приходится до 25 тонн фосфорных шлаков.

Содержание оксидов различных полезных элементов в шлаке нередко превышает их концентрацию в природных рудах и минералах. Так, количество P_2O_5 в них настолько велико, что фосфаты в шлаках присутствуют не в мономерной форме, как в исходном сырье, а в виде поли- и даже ультрафосфатов. Однако, несмотря на это,

шлаки до настоящего времени не используются, и нет ни одного до конца законченного технологического решения по их переработке на товарные продукты.

Таким образом, создание физико-химических основ и технологических процессов переработки техногенных отходов, в частности фосфорных шлаков, является актуальной задачей, в результате решения которой возможна организация производства фосфатных неорганических продуктов в виде новых эффективных ингибиторов коррозии и солеотложения, защитных покрытий, удобрений и других необходимых для страны материалов, а также улучшение экологической обстановки ряда промышленных регионов республики.

На основании полученных результатов установлено (табл. 1), что исследуемые образцы являются довольно концентрированными по P_2O_5 продуктами (общее содержание P_2O_5 в шлаке шламовой кислоты составляет 61-71 мас.%).

Таблица 1

Химический состав фосфорных шлаков

Место получения шлака	Содержание компонентов, мас. %							$\Sigma K_2O,$ Na_2O	(MeO) P_2O_5
	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3			
1. ЗАО «Фосфор»	61,00	14,5	1,65	17,76	3,96	0,47	0,66	0,9	
2. ОАО «Нодфос»	70,65	7,00	1,40	14,00	5,68	0,81	0,46	0,7	

Исследование фазового состава образцов путем фракционного растворения в кислотах (HCl , $HClO_4$) и сплавления с Na_2CO_3 показало, что они неоднородны. Шлак шламовой кислоты состоит из двух фаз — растворимого в кислотах стеклообразного силикополифосфата и нерастворимой в кислотах кристаллической фазы, представленной, согласно данным ИК-спектроскопического, рентгенофазового и химического анализов (перевод в раствор сплавлением с Na_2CO_3), дифосфатом кремния кубической модификации и β -полифосфатом кальция. Свободный фосфор, а также соединения мышьяка, ртути и кадмия в шлаке шламовой кислоты нами не обнаружены.

С целью формирования однородного по составу стеклообразного фосфатного продукта шлак шламовой кислоты был подвергнут термообработке при температурах 1200-1300°C в течение 20 минут, что позволило получить однородный по составу продукт. Для увеличения содержания водорастворимой формы P_2O_5 проплавленный шлак был подвергнут термогидролизу водяным паром при 190°C в течение 2 часов. В результате содержание водорастворимой формы P_2O_5 увеличилось и составило примерно 50% относительно общего содержания фосфора в продукте. При этом, pH раствора был равен 1,2-1,5, а продукты растворения, по данным химического анализа и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, были представлены, в основном, монофосфатами с соотношением свободной фосфорной кислоты к общим растворенным фосфатам равным 1:8. Полученные характеристики раствора позволяют апробировать его в качестве раствора фосфатирования с целью создания защитных антикоррозионных покрытий на металлических конструкциях.

Защитные свойства покрытий определяли с помощью капельной пробы В. Г. Акимова. Подготовленные стальные образцы с площадью поверхности 20 см² погружали в раствор фосфатирующего концентрата при температурах 45-80°C на 15 минут. Затем образцы сушили на воздухе и наносили на поверхность 2-3 капли раствора, содержащего 40 мл 0,5 М $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 20 мл 10% $NaCl$ и 0,8 мл HCl , и определяли время до изменения цвета капли от сине-голубого до красновато-желтого. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, предлагаемый способ получения защитных покрытий позволяет увеличить степень защитного действия по сравнению с раствором по типу «Мажеф» на 4-8%. Кроме того, приготовление фосфатирующего раствора не требует до-

полнительного расхода кислотного реагента, так как H_3PO_4 образуется в процессе растворения за счет гидролиза точек разветвления ультрафосфатной структуры.

Таблица 2

Защитные свойства фосфатных покрытий

№	Раствор фосфатирования	Температура раствора, °С	Время формирования покрытия, час	Защитное действие покрытия, сек
1	раствор, полученный при термогидролизе проплавленных шлаков шламовой кислоты	45	15	385
2		50	15	390
3		60	15	392
4		70	15	395
5		75	15	390
6		80	15	380
7	раствор сравнения по типу «Мажеф»	75	15	365

Если при создании фосфатных покрытий используют, в основном, растворы монофосфатов, то при применении фосфатов в качестве ингибиторов наличие моноформы нежелательно, поскольку монофосфат связывается с катионами кальция, содержащимися в природных водах, в плохо растворимые соединения (шламы), ухудшающие, во-первых, органолептические показатели воды, во-вторых, снижающие эффективность защитного действия ингибитора вследствие уменьшения его защитных концентраций, и, в-третьих, образование шлама на металлической поверхности может вызвать подшламовую коррозию металла.

С целью получения полимерной водорастворимой формы P_2O_5 было проведено модифицирование шлака. В качестве модифицирующей добавки был выбран один из товарных продуктов ОАО «Нодфос» — триполифосфат натрия ($Na_5P_3O_{10}$). Первоначально, для выяснения оптимальных концентраций триполифосфата натрия, обеспечивающих высокую растворимость продуктов на основе указанных отходов фосфорного производства, были проведены исследования на модельных системах: $Na_2O-CaO-P_2O_5$; $CaO-Na_2O-P_2O_5-SiO_2$ при мольных соотношениях $CaO, Na_2O : P_2O_5 = 0,8$; $CaO : Na_2O = 1 \sum 6 : 2,5 \sum 1$ и содержании SiO_2 от 5 до 20 мас. %.

Увеличение в стекле содержания натриевой составляющей способствует повышению его водной растворимости. Так, если фосфатное стекло с соотношением $CaO : Na_2O = 6:1$ растворяется за сутки всего лишь на 20%, то стекло с соотношением $CaO : Na_2O = 1:2,5$ за это же время растворяется практически полностью. При этом следует отметить, что все полученные фосфатные растворы устойчивы к гидролизу до монофосфата.

Аналогичное влияние на растворимость фосфатного стекла оказывает оксид кремния. Его введение в трудно растворимое стекло с соотношением $CaO : Na_2O = 1:6$ в количестве всего лишь 5 мас. % повышает его растворимость в воде за сутки до 75%. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 в стекле ведет к полному его растворению. Однако, в отличие от вышерассмотренных бескремниевых стекол, в данном случае происходит увеличение гидролиза полифосфатов в растворе от 5 до 15%. Поэтому добавки оксида кремния в стекле следует ограничить 10 мас. %.

С учетом результатов, полученных нами при исследовании модельных систем, были составлены шихты для синтеза продуктов на основе шлака шламовой кислоты (табл. 3).

Синтез продуктов на основе шлака осуществляли в кварцевых тиглях при температуре $1200^\circ C$. Полученные образцы представляют собой гомогенные прозрачные стекла зеленого цвета.

Таблица 3

Состав исходных смесей для получения продуктов на основе шлака шламовой кислоты

№	Содержание в смеси		Соотношение в смеси Na ₂ O:CaO	Содержание SiO ₂ в смеси, мас. %	(MeO) P ₂ O ₅ в смеси
	шлак шламовой кислоты	триполифосфат натрия			
1	50,00	-	1:12	17,41	0,66
2	42,13	7,87	1:1	14,67	0,80
3	33,52	16,48	2,5:1	11,67	0,96

Результаты исследования растворимости полученных образцов в воде и гидролитической устойчивости их растворов показали, что содержание полиформ в образцах остается достаточно высоким (84-96%). Это делает возможным рекомендовать полученные фосфатные плавы к дальнейшим исследованиям в качестве ингибиторов коррозии стали.

Изучение ингибирующих свойств продуктов на основе шлаков шламовой кислоты проводили в статических условиях при 25°C и концентрациях ингибиторов в воде 2-100 мг P₂O₅ / л. В качестве ингибитора сравнения использовали триполифосфат натрия. Об эффективности синтезированных образцов как ингибиторов коррозии стали в водных средах судили по степени защитного действия (Z, %). Из анализа полученных данных следует, что термообработанный шлак проявляет ингибирующие свойства во всем диапазоне исследуемых концентраций. Введение оксида натрия в продукт приводит к потере защитных свойств в области концентраций менее 10 мг P₂O₅/л. Однако уже при концентрации 15 мг P₂O₅/л степень защитного действия силикополифосфата кальция-натрия составляет 28,7% в отличие от известного ингибитора Na₅P₃O₁₀, который при этой же концентрации стимулирует развитие коррозионных процессов на металлической поверхности. При концентрации фосфата 25 мг P₂O₅ / л достаточно высокий защитный эффект — порядка 80% — имеют как термообработанный шлак, так и продукт его сплавления с триполифосфатом натрия. При концентрации 50 мг P₂O₅ / л степень защитного действия в 2 раза превышает степень защитного действия триполифосфата натрия и приближается к 100%.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования продуктов, полученных на основе отходов фосфорного производства — шлака шламовой кислоты, в качестве эффективных ингибиторов коррозии стали в водных средах и, в частности, для защиты стальных трубопроводов систем теплоснабжения, различных систем охлаждения, мелиоративных систем и пр. Для промышленного производства предлагаемых продуктов в циклонной печи сжигания шлама необходимо поднять температуру с 900-1000°C до 1100-1200°C, что позволит обеспечить однородность состава образующегося шлака. Переработка последнего планируется по двум параллельным технологическим линиям, одна из которых предназначена для получения фосфатирующих растворов, а вторая — ингибиторов коррозии металлов. Согласно первой технологической схеме, термообработанный шлак поступает в камеру термогидролиза, где в течение 2 часов обрабатывается водяным паром при температуре 190°C. Затем продукт направляется в реактор с лопастной мешалкой, где происходит его растворение при T:Ж = (0,1Σ0,2) : 1 и температуре 75-80°C. Полученная пульпа подается в вакуумный фильтр, в котором раствор, содержащий монофосфаты кальция, и фосфорная кислота отделяются от нерастворимого осадка, представленного, в основном, фосфатами и силикатами поливалентных металлов, а также оксидом кремния. Этот осадок поступает на переработку в технологическую линию по производству ингибиторов. Фильтрат является товарным продуктом и после его затаривания направляется на реализацию.

Для получения ингибиторов коррозии металлов термообработанный шлак предварительно измельчается в шаровой мельнице. После чего совместно с дозируемыми количествами осадка из первой технологической линии и триполифосфатом натрия перемешивается в барабанном смесителе. Шихта, полученная из расчета на соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} = 1:1$, плавится при $1050-1100^\circ\text{C}$ в ванной печи, после которой расплав закаливается между водоохлаждаемыми вальцами, измельчается в шаровой мельнице и затаривается. Следует отметить, что разработанные технологические схемы достаточно просты и могут быть осуществлены с использованием имеющегося оборудования фосфорных заводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекенова Г. Б., Кубекова Ш. Н., Джусипбеков У. Ж., Жакитова Г. У., Тапалова А. С. Переработка фосфорсодержащих отходов на антикоррозионные и антифрикционные материалы // Тезисы докладов на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. М., 1998. С. 238.
2. Жакитова Г. У., Тапалова А. С., Бекенова Г. Б., Джусипбеков У. Ж., Елеманов Б. Д. Новые высокоэффективные ингибиторы коррозии металлов в водных средах // Тезисы докладов Международной конференции «Долговечность и защита конструкций от коррозии». М., 1999. С. 525-529.
3. Фишбейн О. Ю., Капралова В. И., Джусипбеков У. Ж., Ахметов Т. З., Бекенова Г. Б. Новая технология переработки фосфорных шламов на ингибиторы коррозии металлов в водных средах // Экология и технологическое общество / Сб. науч. тр. Егорьевск, 1999. С. 103-109.

Виктория Игоревна КАПРАЛОВА —
старший научный сотрудник
лаборатории фосфорных удобрений
Института химических наук им.
А. Б. Бектурова (г. Алматы),
кандидат химических наук

УДК 546.186+620.193.15

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

АННОТАЦИЯ. Исследованы растворимость и антикоррозионные свойства поли- и силикополифосфатов натрия, цинка и марганца. Установлено, что ингибирующие свойства полимерных фосфатов и механизм их действия зависят от состава и структуры.

The solubility and anticorrosion properties of the poly- and silicopolyphosphates of sodium, zink and manganum has been studied. It has been established that inhibit properties and mechanism of protective action of the polyphosphate depend upon their composition and structure.

В мировой практике накоплен достаточный опыт использования полимерных фосфатов для защиты от внутренней коррозии систем коммунально-бытового водоснабжения (1,2), проблема которой является весьма актуальной и с каждым годом приобретает все более острый характер, поскольку данные сооружения являются морально не стареющими конструкциями и срок их службы определяется в основном