

© 2013 Волощук Ю.В., Михайловська Т.М., Лявинець О.С.
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСОНІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ КАРБОНАТІВ

Синтезовані естери гідроксіетилідендифосфонової кислоти та ряду кислот різної природи, досліджено кінетичні закономірності процесу утворення карбонатних відкладень у модельній системі розкладу кальцій гідрокарбонату за їх присутності. Встановлено інгібуючий вплив синтезованих сполук на досліджуваний процес та показано, що інгібуюча здатність естерів-комплексонів щодо карбонатного солеосадження вища від гідроксіетилідендифосфонової кислоти.

Ключові слова: комплексони, естер, гідроксіетилідендифосфонова кислота, константа швидкості реакції, ступінь перетворення, період розвитку процесу (період індукції), кальцій карбонат, кальцій гідрокарбонат, інгібуюча здатність.

Один із перспективних шляхів вирішення проблеми захисту обладнання промислових підприємств від процесів солеосадження та корозії – використання захисних інгібіторних композицій. Пошуку нових та вдосконаленню відомих композицій присвячені праці вітчизняних та зарубіжних дослідників. Серед них значне місце відводиться комплексонам і комплексонатам [1–8].

Комплексони та комплексонати здатні фізико-хімічно адсорбуватися на поверхні металу з утворенням поверхневих адсорбційних комплексів. Це призводить до утворення на поверхні металу пасивуючої плівки і зниження швидкості корозії металу [1–3].

Малі кількості комплексонів або комплексонатів поступово руйнують застарілі відкладення накипу та продуктів корозії. Це пояснюється не хімічними процесами комплексоутворення, а утворенням дефектів кристалів внаслідок процесів перенесення на границях кристалів. У результаті цих процесів відкладення накипу та продуктів корозії в присутності комплексонів або комплексонатів поступово руйнуються і переходять в колоїдний розчин або суспензію, які легко видаляються циркулюючою водою.

Фосфоровмісні комплексони (гідроксіетилідендифосфонова, нітрлотриметилфосфонова кислоти та ін.) запобігають утворенню зародків у перенасичених розчинах і можуть ефективно гальмувати процес росту кристала. Встановлено, що висока інгібуюча здатність фосфоровмісних комплексонів пов'язана з блокуванням активних центрів кристала [2, 3].

Комплексон гідроксіетилідендифосфонова кислота може бути використаний як реагент для проведення хімічного очищення тепло-

енергетичного обладнання від наявних відкладень продуктів накипоутворення і корозії. У чистому вигляді цей реагент підсилює корозію обладнання та теплових мереж. ОЕДФ може використовуватися також для розчинення продуктів корозії. Так, автори праці [4] дослідили розчинність магнетиту в комплексоутворюючих відмивних композиціях на основі гідроксіетилідендифосфонової та дикарбонових кислот щавлевої, малонової та сумішей гідроксіетилідендифосфонова–дикарбонова кислоти.

Для стабілізаційної обробки води (з метою попередження утворення відкладень продуктів накипоутворення і корозії) найбільш доцільно застосування не комплексонів, а комплексонатів – комплексів гідроксіетилідендифосфонової кислоти (ОЕДФ), нітрлотриметилфосфонової кислоти (НТФК) з металами. Гідроксіетилідендифосфонова кислота користується значною популярністю і досить широко застосовується у складі відмиваючих та інгібуючих композицій солевих відкладень на теплоенергетичному обладнанні та інших галузях народного господарства завдяки унікальній комплексоутворюючій здатності за рахунок двох фосфонових груп, що входять до її складу, до утворення стійких комплексів практично з усіма катіонами, включаючи катіони лужних та лужно-земельних металів [4–6]. Увага до цієї речовини та сполук за її участю серед дослідників не зменшується і можливість їх застосування далеко не вичерпана.

Гідроксіетилідендифосфонова кислота містить гідроксіетильну групу, за участю якої можна провести синтези естерів, увівши в молекулу ОЕДФ вуглеводневі радикали. Така

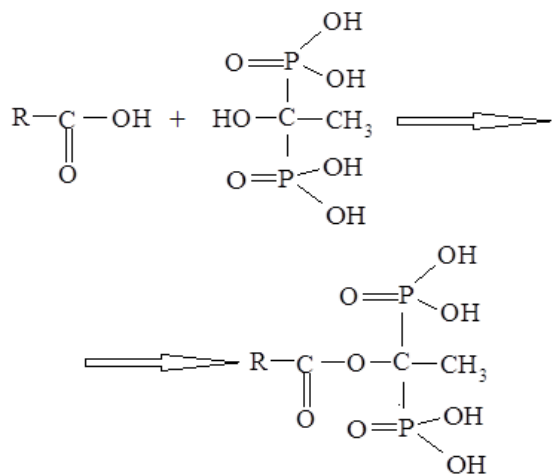
процедура, на наш погляд, сприяла б наданню сполучі поверхневої активності, а отже, підвищенню інгібіторної здатності. З цією метою були синтезовані естери на її основі та вивчений вплив деяких з них на кінетику процесу розкладу кальцій гідрокарбонату до карбонату.

Метою нашої роботи був синтез естерів гідроксіетилідендифосфонової та карбонових кислот з різною природою карбонового ланцюга з наступним дослідженням їх впливу на процес утворення карбонатних осаджень.

Проведено синтез естерів на основі гідроксіетилідендифосфонової кислоти з насиченими монокарбовими кислотами: етановою, пентановою, гексановою, тетрадекановою, гексадекановою та октадекановою; дикарбовою – гександіовою і ненасиченими: пропеновою та 9-октадеценною кислотами.

Експериментальна частина

Синтез естерів ОЕДФ та перерахованих кислот проводили за реакцією естерифікації, схему якої можна зобразити у загальному вигляді:



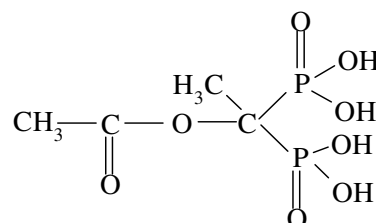
де R – радикали відповідних кислот, використаних в реакціях естерифікації з гідроксіетилідендифосфоновою кислотою.

Еквімолярні кількості (0,02 моль) ОЕДФ і відповідної кислоти нагрівали в колбі зі зворотним холодильником на силіконовій бані впродовж 2 годин за температури 130–140 °С. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури її розчиняли в еквімолярній кількості 1М розчину натрій гідроксиду, потім до одержаного розчину додавали 100 мл дистильованої води і 3 г активованого вугілля для очищення від незначної кількості утворених під час синтезу

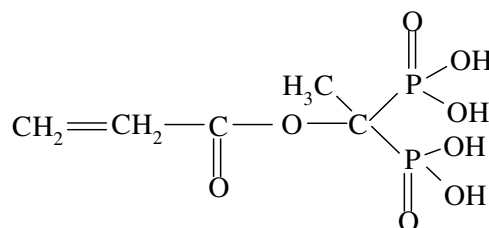
смолистих залишків. Суміш кип'ятили впродовж години, потім фільтрували.

Фільтрат упарювали до половини об'єму на водяній бані, охолоджували, підкиснювали 0,1М розчином хлоридної кислоти до слабокислої реакції. Утворений естер відфільтровували, сушили на повітрі. Вихід 75–85 %.

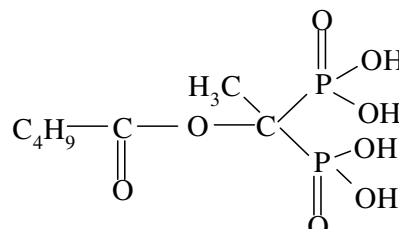
В результаті синтезів одержані такі естери:



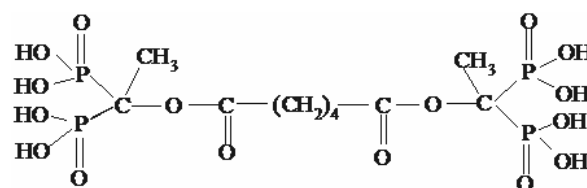
1. Етаноліоксіетилідендифосфонова кислота



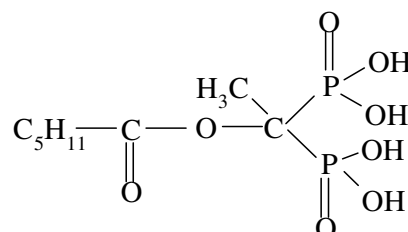
2. Пропеноліоксіетилідендифосфонова кислота



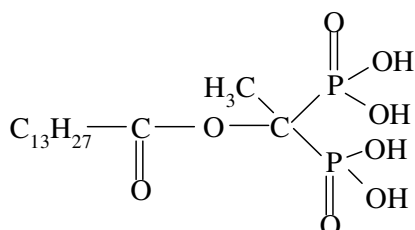
3. Пентаноліоксіетилідендифосфонова кислота



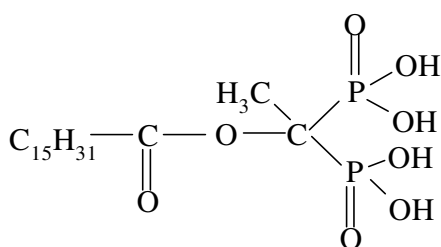
4. Гексадіноіл-біс-(оксіетилідендифосфонова) кислота



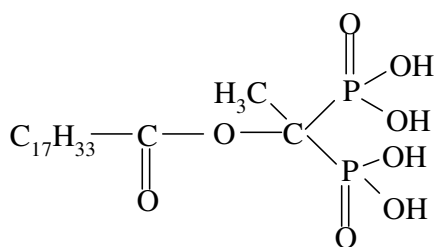
5. Гексаноїлоксіетилідендифосфонова кислота



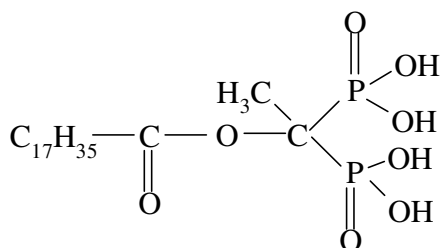
6. Тетрадециноїлоксіетилідендифосфонова кислота



7. Гексадециноїлоксіетилідендифосфонова кислота



8. 9-Октадециноїлоксіетилідендифосфонова кислота



9. Октадециноїлоксіетилідендифосфонова кислота

Одержані естери досліджувалися на вплив щодо процесу утворення карбонатів у модельній системі розкладу кальцій гідрокарбонату в порівнянні з аналогічним впливом комплексону гідроксіетилідендифосфонової кислоти.

Результати й обговорення

У таблиці 1 наведено кінетичні параметри процесу утворення карбонатів під час розкладу кальцій гідрокарбонату в присутності естерів гідроксіетилідендифосфонової кисло-

ти та кислот з різною природою кислотного радикала.

За аналогічних концентрацій практично всі синтезовані естери гідроксіетилідендифосфонової кислоти сприяють уповільненню розкладання $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ та зменшенню глибини перетворення його в карбонат. В присутності цих сполук кінетичний опис розкладу кальцій гідрокарбонату залишився незмінним.

Таблиця 1

Залежність кінетичних параметрів процесу розкладу $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ від довжини кислотного радикала та його природи в естерах ОЕДФ ([естер]=2,5 мг/л): R – природа радикала кислоти; T=333K; $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0=0,00925$ л/моль; α_{180} – ступінь перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ за 180 хв; $t_{\text{інд}}$ – період індукції

№ п/п	R–	k, л/моль·хв	α_{180}	$t_{\text{інд}}$, хв
0	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	2,8	0,6	15-29
0'	ОЕДФ	1,9	0,3	70
1	CH_3-	0,1	0,2	20
2	C_4H_9-	–	0	–
3	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	0,6	0,5	80
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}-$	1,4	0,3	70
5	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-$	–	0	–
6	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$	0,6	0,4	80
7	$-\text{C}_4\text{H}_8-$	–	0	–
8	$\text{CH}_2 = \text{CH}-$	0,8	0,6	0
9	$\text{C}_9\text{H}_{18} =$ $\text{C}_8\text{H}_{15}-$	–	0	–

Однак закономірностей пов'язаних зі збільшенням довжини кислотного радикала в естері гідроксіетилідендифосфонової кислоти не виявлено: в ряду C_1 , C_5 , C_{17} , C_{13} спостерігається прискорення розкладу гідрокарбонату (збільшення константи швидкості зі збільшенням атомів карбону – 0,1÷1,4 л/моль·хв), для естеру з кислотним радикалом пентанової кислоти (C_4) – пентаноїлоксіетилідендифосфонова кислота – утворення карбонатів повністю відсутнє, як і для гексадеканоїлоксіетилідендифосфонової кислоти (C_{15}). Естер гідроксіетилідендифосфонової і октадеканової кислоти – октадециноїлоксіетилідендифосфонова кислота – проявляє інгібуючу здатність, практично аналогічну до гексаноїлоксіетилідендифосфонової кислоти – естер гідроксіетилідендифосфонової кислоти і гексанової кислоти (табл. 1, поз. 6, 3).

Цікавим виявився той факт, що естери з кислотним дикарбоновим (гексадіноїл-біс-

(оксіетилідендифосфонова кислота) і ненасиченим (пропеноїл- та 9-октендециноїлоксіетилідендифосфонові кислоти) карбоновим ланцюгами за досліджених концентрацій проявили досить високу інгібуючу здатність – упродовж контрольного часу не відбувся перехід кальцій карбонату у тверду фазу (табл. 1, поз. 7, 9).

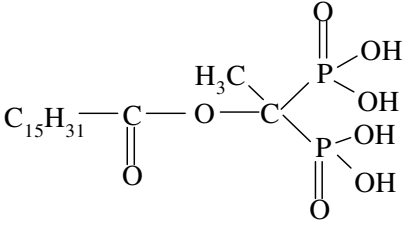
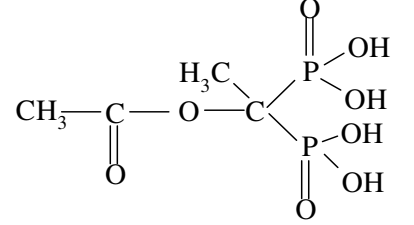
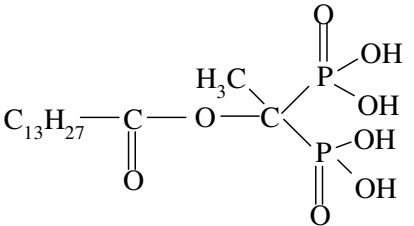
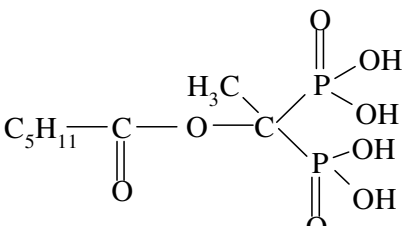
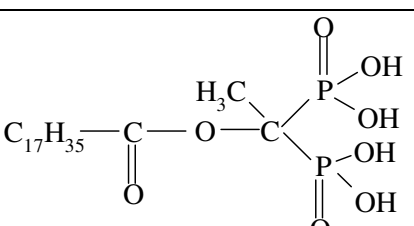
За досліджуваної концентрації пропеноїлоксіетилідендифосфонова кислота також проявляє більшу інгібуючу здатність в порівнянні з гідроксіетилідендифосфоною

кислотою, але значно меншу у порівнянні з іншими досліджуваними естерами – $k = 0,8$ л/моль·хв, $\alpha_{180} = 60\%$ (табл. 1, поз. 8). Схоже, що досліджувані речовини проявляють вплив на різні стадії перетворення кальцій гідрокарбонату – складного багатостадійного гетерофазного процесу [9].

Вплив концентрації естерів на процес розкладу $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ досліджували на естерах: гексаноїл-, гексадеканоїл-, тетрадеканоїл-, октадеканоїл- та етанойлоксіетилідендифосфонових кислотах (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність кінетичних параметрів розкладу $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ від концентрації естерів

№ п/п	Естер	[естер], мг/л	k, л/моль·хв	α_{180}	$t_{\text{нд}}$, хв
1.		2,5	0	0	–
		3,0	0,1	0,2	30
		4,0	0,3	0,2	50
		5,0	0,4	0,3	60
		6,0	0,6	0,3	70
		7,5	0,9	0,3	110
2.		2,5	0,1	0,2	20
		3,0	0,2	0,2	10
		4,0	0,4	0,3	10
		5,0	0,4	0,3	4
		6,0	0,5	0,4	0
		7,5	0,6	0,4	0
3.		2,5	1,4	0,3	50
		3,0	1,3	0,3	60
		4,0	0,8	0,3	50
		5,0	0,6	0,4	70
		6,0	0,4	0,2	90
		7,5	0,3	0,2	110
4.		2,5	0,6	0,5	80
		3,0	0,6	0,3	50
		4,0	0,4	0,3	70
		5,0	0,3	0,4	80
		6,0	0,2	0,1	30
		7,5	0	0	–
5.		2,5	0,6	0,4	80
		3,0	0,5	0,3	80
		4,0	0,4	0,3	70
		5,0	0,3	0,2	60
		6,0	0,2	0,1	30
		7,5	0	0	–

Дослідження впливу концентрації гексадециноїлоксіетилідендифосфонової кислоти в діапазоні 2,5÷7,5 мг/л показало, що повне інгібування процесу утворення карбонату відбувається за його найменшої концентрації. Швидкість і глибина перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ дещо зростають зі збільшенням концентрації естеру, однак суттєво зростає тривалість періоду розвитку реакції (рис. 1, кр. 1; табл. 2, № 1). Очевидно, саме за такої концентрації утворюється комплексонат кальцію, здатний вбудовуватися в поверхню зародків кристалізації, які за рахунок цього втрачають здатність до росту.

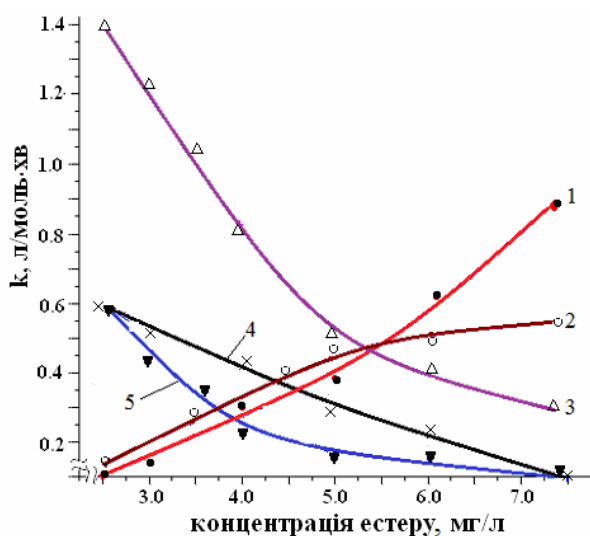


Рис. 1. Залежність константи швидкості розкладу кальцій гідрокарбонату від концентрації естеру-кислоти:

- 1 – гексадециноїлоксіетилідендифосфонові;
- 2 – етаноїлоксіетилідендифосфонові;
- 3 – тетрадециноїлоксіетилідендифосфонові;
- 4 – гексаноїлоксіетилідендифосфонові;
- 5 – октадециноїлоксіетилідендифосфонові.

Подібний вплив на період індукції проявляє естер тетрадециноїлоксіетилідендифосфонові кислота на процес розкладу кальцій гідрокарбонату зі збільшенням її концентрації (табл. 2, №3). Значна відмінність у характері залежності константи швидкості від концентрації тетрадециноїлоксіетилідендифосфонові кислоти – спостерігається стрімке зменшення її величини з ростом концентрації естеру (рис. 1, кр. 3), що свідчить про блокування естером активних центрів кристалізації карбонату.

Аналогічний вплив на досліджуваний процес проявляють і гексаноїлоксіетилідендифосфонові та октадециноїлоксіетиліден-

дифосфонові кислоти (рис. 1, кр. 4, 5; табл. 2, № 4, 5) з тією лише відмінністю, що гальмування ними росту кристалів карбонату відбувається практично відразу за більшої концентрації естерів (період індукції зменшується з ростом концентрації).

Характер кривої насичення має залежність ефективної константи швидкості розкладу кальцій гідрокарбонату до карбонату від концентрації етаноїлоксіетилідендифосфонові кислоти (рис. 1, кр. 2.). Ступінь перетворення $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ у процесі розкладу дещо зростає, період розвитку реакції стає відсутнім (табл. 2, № 2).

Характер одержаних закономірностей, зображених на рис. 1 та поданих у таблицях, вказують на неоднозначні залежності, пов'язані з впливом на процес утворення кальцій карбонату довжини та будови кислотного радикала досліджуваних естерів. Одержані результати кінетичних досліджень впливу естерів гідроксіетилідендифосфонові кислоти на процес карбонатного солеутворення вказують на перспективу їх застосування як інгібіторів процесу карбонатного солеутворення.

Висновки

1. Проведено синтези естерів гідроксіетилідендифосфонові кислоти з кислотами різної природи: монокарбонними насиченими з різною довжиною алкільного радикала – етановою, пентановою, гексановою, тетрадекановою, гексадекановою та октадекановою; дикарбонною – гександіовою та ненасиченими пропеновою та 9-октендекановою.
2. Досліджено вплив синтезованих естерів на процес утворення карбонату в модельній системі розкладу кальцій гідрокарбонату.
3. У результаті проведених досліджень встановлено, що введення в молекулу гідроксіетилідендифосфонові кислоти вуглеводневого радикала за гідроксіетильною групою сприяє підвищенню її інгібіторних властивостей щодо утворення карбонатних солевідкладень. Найбільшу інгібуючу здатність проявляють за певних концентрацій естери: пентаноїлоксіетилідендифосфонові, гексаноїлоксіетилідендифосфонові, гексадециноїлоксіетилідендифосфонові, октадециноїлоксіетилідендифосфонові, гексадіол-*біс*-(оксіетилідендифосфонові) та 9-октендециноїлоксіетилідендифосфонові кислоти.

Список літератури

1. Дятлова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов. / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов – М. : Химия, 1988. – 416 с.
2. Васильев В. П. Комплексоны и комплексонаты / В. П. Васильев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 39–44.
3. Исследования комплексообразующих свойств оксиэтилидендифосфоновой кислоты / М.И. Кабачник [и др.] // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, № 9. – С. 1554–1574.
4. Исследование процесса растворения магнетита в отмывочных композициях на основе оксиэтилидендифосфоновой и дикарбоновых кислот / Меркулов Д. А., Корнев В. И., Чернова С. П., Костюкович О. А. // Вестник Удмуртского университета. – 2007. – № 8. – С. 105–112.
5. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексон / Т. Х. Маргулова, В. Н. Новосельцев, Р. К.Тройский, В. П. Маклакова // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Т. 29, № 3. – С. 335–340.
6. Горичев И. Г. Влияние рН на скорость растворения оксидов железа в растворах комплексон / И. Г. Горичев, И. С. Михальченко // Координационная химия. – 1986. – Т. 12, № 8. – С. 1082–1087.
7. Корнев В. И. Закономерности образования смешаннолигандных комплексов железа (III) с моноаминными комплексонами и дикарбоновыми кислотами в водном растворе / В. И. Корнев, Н. Б. Перевощикова // Комплексообразование и электрохимические процессы в поликомпонентных системах. – Ижевск, 2000. – С. 9–25.
8. Тищенко Г. П. Корозія і захист від корозії в харчовій промисловості. / Г. П. Тищенко, М. В. Бурмістр – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 461 с.
9. Михайловська Т.М. Вплив бензойної кислоти та її похідних на кінетичні закономірності перетворення кальцій гідрокарбонату в карбонат / Т. М. Михайловська, Ю. В. Волощук // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 422 : Хімія – С. 59–64.

Summary

Voloschuk Yu.V., Mykhailovska T.N., Lyavynets O.S.

Chernivtsi Yurii Fedkovych National University

KINETIC CONFORMITIES TO LAW OF INFLUENCE OF COMPLEXONS ON THE PROCESS OF CARBONATATION

Esteras of hydroxiethylidenedifosfonic acid and several acids of different nature are synthesized, kinetic regularities of their influence on the formation of calcium carbonate during the decomposition the calcium bicarbonate in the model system at their presence are investigated. The inhibitor influence on the investigated process is set and it is shown that the inhibitor ability of esteras in relation to carbonate settling is higher then hydroxiethylidenedifosfonic acid.

Keywords: komplexones, esteras, hydroxiethylidenedifosfonic acid, the constant of speed of the reaction, the degree of transformation, the period of development of the process (the period of induction), calcium carbonate, calcium bicarbonate, the inhibition ability.