

**Галина ТАТАРЧЕНКО**

## **К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

*Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля  
просп. Советский 59 А, г. Северодонецк, 93400. E-mail: tatarchenkogalina@gmail.com*

**Galina TATARCHENKO**

## **TO THE PROBLEM OF STUDY OF THE MECHANISM COMPLEX FORMATION**

*Volodymyr Dahl East Ukrainian National University  
59 A, Soviet Avenue, Severodonetsk, 93400, Ukraine. E-mail: tatarchenkogalina@gmail.com*

### **ABSTRACT**

Quantum chemical calculations that were carried out, are in good correlation with the inhibitory properties of polyphosphates and phosphonates and allow to predict the protective properties of complex compounds that combine the high efficiency of preventing scale formation, heat resistance and low corrosion.

The presence of hydrogen atoms in the molecules of ATPMPNa, STPP results in activation of reactions occurring at the electrode associated with the transfer of charges, and in the medium it leads to retention of hardness salts. Reduction of the dipole moment of the cyclic molecules leads to improved corrosion characteristics upon its adsorption on metals' surface.

**KEY WORDS:** *complex compounds, quantum-mechanical calculations, inhibitors, scale, corrosion, and metals.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

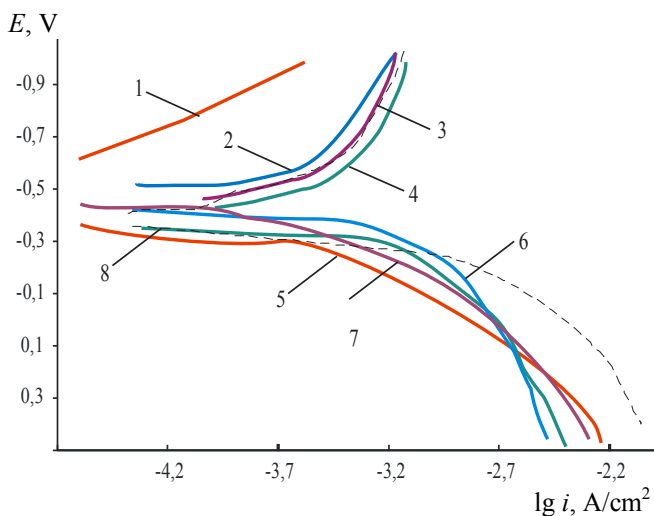
В настоящее время при водоподготовке в оборотных системах широко используют различные добавки, которые обеспечивают высокую стабильность применяемой воды к накипеобразованию и максимальную защиту теплообменного оборудования от коррозионных повреждений [1]. В качестве ингибиторов коррозии в нейтральных и слабощелочных средах широко используются фосфаты, гидрофосфаты, полифосфаты, силикаты и карбонаты щелочных металлов. В последние годы широкое распространение получили органические фосфонаты [2, 3]. Их действие как ингибиторов коррозии усиливается в присутствии ионов металлов: цинка, кадмия, никеля, марганца, кобальта, а также возможностью образования комплексных соединений на поверхности. Фосфоновые соединения имеют в своей структуре поверхностно-активные группы, замедляющие электрохимические реакции и в некоторых случаях ингибируют отложения продуктов коррозии [3, 4].

Для определения свойств реагентов проводят трудоемкие и длительные лабораторные исследования, поэтому все чаще используют теоретические расчеты характеристик строения вещества. Например, квантово-химические расчеты дипольных моментов молекул на основе электронного распределения плотностей зарядов в молекулах [5]. Конечно, в этих расчетах пока невозможно учесть все факторы, влияющие на процессы, однако перспективность такого подхода уже не вызывает сомнений. Цель работы – на основе проведенных квантово-химических расчетов электронных параметров комплексонов выявить корреляцию с ингибирующими и антискалантными свойствами исследуемых веществ.

### **МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

Исследования проводили на СтЗ в модельных растворах оборотных вод нефтехимического предприятия. В качестве добавок использовали: динатриевую соль нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ-Na), триполифосфат натрия (ТПФ), гексаметафосфат натрия

(ГМФ), оксиэтилендифосфоновую кислоту (ОЭДФК) в концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup>. Растворы фосфонатов и полифосфатов готовились на воде с повышенным содержанием солей (концентрат после установки обратного осмоса). Химический состав воды:  $J_{\text{общ}} = 9,25$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $\text{Ш}_{\text{общ}} = 4,4$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $J_{\text{Ca}} = 4,4$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $J_{\text{Cl}} = 73,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Основные физико-химические показатели воды определялись титриметрическими, колориметрическими методами.



**Рис. 1.** Поляризационные кривые на Ст. 3 в водных растворах с добавками: 1, 5 – ГМФ; 2, 6 – ТПФ; 3, 7 – НТФ-Na; 4, 8 – ОЭДФК; пунктиром – обратная вода.

**Fig. 1.** Polarization curves of St. 3 in water solutions with addition: 1, 5 – SHMP; 2, 6 – STPP; 3, 7 – ATPMPNa; 4, 8 – HEDP; dotted line – without addition.

AM1 в приближении ограниченного метода самосогласованного поля Хартри-Фока с использованием программы HyperChem 7.52.

Метод определения стабильности показывает возможность выпадения в осадок солей кальция при термостатировании пробы воды в течение 30 минут при 40°C при условии доведения pH до 9,3 путем дозирования раствора NaOH с последующим определением процента изменения содержания кальция. Адсорбцию исследовали кулоностатическим методом [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Согласно квантово-химическим расчетам (табл. 1, 3) молекулы ОЭДФК и ТПФ имеют разветвленную пространственную структуру. В молекуле ОЭДФК положительный заряд на атомах фосфора разделен атомом углерода с избыточным отрицательным зарядом, а для молекулы ТПФ все три атома фосфора расположены подряд. Краевые заряды в обеих молекулах положительные, в случае ТПФ натрий в большей степени поляризует молекулу. Рассчитанные дипольные моменты (табл. 2) показывают в несколько раз большее значение для ТПФ. Следовательно на отрицательно заряженную поверхность металла ТПФ будут адсорбироваться сильнее. На катодных поляризационных кривых Ст3 (рис, кривые 2, 4) видно, что плотности токов с добавкой ТПФ меньше, чем ОЭДФК, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Молекулы НТФ-Na и ГМФ представляют собой замкнутые системы атомов (табл. 3), для НТФ-Na характерна локализация в центре отрицательного заряда на азоте, вокруг которого три положительных центра на атомах фосфора. Однако заряды на них размыты за счет присутствия молекул кислорода, на которых отрицательная плотность заряда выше единицы. В результате есть весьма низкий дипольный момент у молекулы (табл. 2). Взаимодействовать такая молекула будет за счет физической адсорбции и вести себя подобно неполярной молекуле.

На поляризационных кривых введение 10 мг/дм<sup>3</sup> НТФ-Na (рис. 1, кривые 3, 7) практически не изменяется по сравнению с фоновой кривой. Однако такая структура при адсорбции на поверхности за счет молекулярных сил будет повышать поляризационное сопротивление и снижать скорость коррозии металла. Гравиметрические исследования подтвердили данные выводы (табл. 2).

Поляризационные измерения проводились в аналогичных растворах при температуре 40°C с помощью потенциостата П-5848, компьютера, снабженного АЦП-ЦАП ADDA-14 картой и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала по стандартной методике со скоростью развертки потенциала 0,33 мВ/с, в трехэлектродной стеклянной ячейке. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный – платина. Гравиметрические испытания проводили по методикам, описанным в [6]. Лабораторные стендовые испытания проводились на установке, имитирующей теплообменник, объемом 30 л при  $t = 40^\circ\text{C}$  на образцах, выполненных из Ст3.

Квантово-химические расчеты с полной оптимизацией геометрии производились полуэмпирическим методом

Таблица 1. Квантово-химические расчеты электронных плотностей на атомах молекул ОЭДФК, ТПФ

Table 1. Quantum chemical calculations of electron densities of atoms in the molecules HEDP, STPP

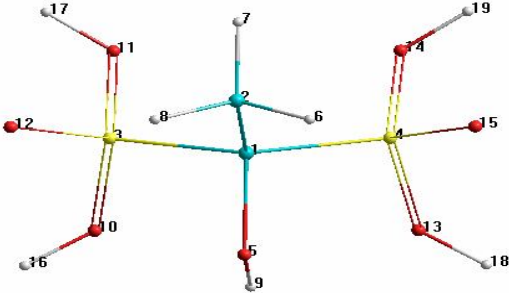
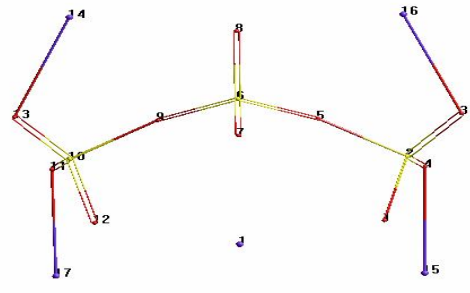
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> – оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФК)			Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> – триполифосфат натрия (ТПФ)		
					
Номер элемента	Заряд ядра	Электронные плотности	Номер элемента	Заряд ядра	Электронные плотности
1 – С	6	-1,196703	1 – О	8	-1,155581
2 – С	6	-0,274536	2 – Р	15	2,761871
3 – Р	15	2,741852	3 – О	8	-1,156538
4 – Р	15	2,741722	4 – О	8	-1,165292
5 – О	8	-0,317912	5 – О	8	-1,248873
6 – О	8	-0,808958	6 – Р	15	2,839403
7 – О	8	-1,119831	7 – О	8	-1,154323
8 – О	8	-0,817525	8 – О	8	-1,149136
9 – О	8	-0,808970	9 – О	8	-1,249287
10 – О	8	-1,119781	10 – Р	15	2,762314
11 – О	8	-0,817565	11 – О	8	-1,165342
12 – Н	1	0,148362	12 – О	8	-1,155599
13 – Н	1	0,246960	13 – О	8	-1,156773
14 – Н	1	0,148348	14 – Na	11	0,692243
15 – Н	1	0,102675	15 – Na	11	0,692631
16 – Н	1	0,288773	16 – Na	11	0,692086

Таблица 2. Электронные, антискаллантные и коррозионные характеристики исследуемых веществ

Table 1. Electronic, antiscaling and corrosion characteristics of study substances

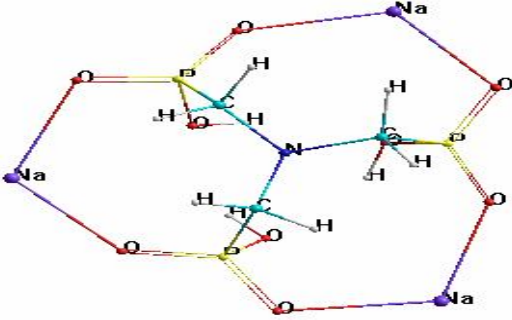
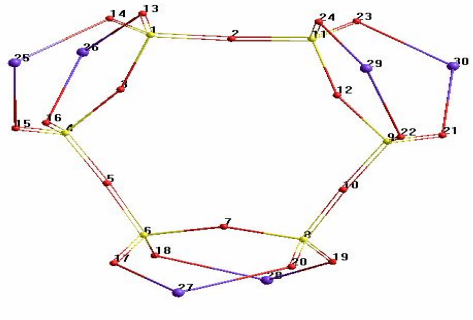
№	Вещество название	Формула	Дипольный момент, D, Debyes	Стабильность С, %	Поляризац. сопротивление, R, Ом	Скорости коррозии K <sub>корр</sub> , мм/год
1.	Вода (фон)	H <sub>2</sub> O	1,840		50	0,532
2.	Оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФК)	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub>	2,023	100,0	32	0,440
3.	Триполифосфат натрия (ТПФ)	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	7,114	91,4	49	1,246
4.	Динатриевая соль нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ-Na)	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> N Na <sub>3</sub>	0,098	98,6	74	0,532
5.	Гексаметафосфат натрия	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	0,042	94,3	293	0,082

Особый интерес представляет молекула ГМФ, структура которой не имеет не замкнутых ответвлений, она довольно громоздкая и имеет как бы три локальных симметричных дипольных центра, равноудаленных от центра молекулы. В результате суммарный дипольный момент молекулы очень мал (табл. 2). И если молекула НТФ-Na в электрическом поле может сильнее поляризоваться, то молекула ГМФ мало изменит свой дипольный момент, т.е. ее адсорбция в меньшей мере будет зависеть от потенциала электрода. На поляризационных кривых электрохимическое поведение СтЗ в присутствии ГМФ (рис. 1, кривые 1, 5) значительно отличается от других добавок, особенно в катодной части. При незначительном смещении потен-

циала коррозии в сторону отрицательных потенциалов плотности токов снижены практически на порядок (табл. 2), что сказывается также на снижении скорости коррозии. Здесь также можно отметить высокое поляризационное сопротивление адсорбированных молекул ГМФ на поверхности Ст3, и, как было показано ранее [8], для достижения такого эффекта не нужно больших концентраций этой добавки.

**Таблица 3. Квантово-химические расчеты электронных плотностей на атомах молекул НТФ-Na, ГМФ**

**Table 3. Quantum chemical calculations of electron densities of atoms in the molecules ATPMPNa, SHMP**

C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> NNa <sub>3</sub> – динатриевая соль нитрило-триметилфосфоновой кислоты (НТФ-Na)			Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> – гексаметафосфат натрия (ГМФ)		
					
Номер элемента	Заряд ядра	Электронные плотности	Номер элемента	Заряд ядра	Электронные плотности
1 – N	7	-0,171259	1 – P	15	2,941555
2 – C	6	-0,779349	2 – O	8	-1,291939
3 – C	6	-0,779375	3 – O	8	-1,295108
4 – C	6	-0,779287	4 – P	15	2,941502
5 – P	15	2,752791	5 – O	8	-1,295065
6 – P	15	2,752818	6 – P	15	2,941710
7 – P	15	2,752588	7 – P	15	2,941426
8 – O	8	-1,132638	8 – O	8	-1,292006
9 – O	8	-1,164463	9 – P	15	2,941275
10 – O	8	-0,830902	10 – O	8	-1,295094
11 – O	8	-1,132668	11 – P	15	2,941025
12 – O	8	-1,164470	12 – O	8	-1,291251
13 – O	8	-0,830849	13 – O	8	-1,178911
14 – O	8	-1,132587	14 – O	8	-1,180026
15 – O	8	-1,164394	15 – O	8	-1,179608
16 – O	8	-0,830814	16 – O	8	-1,179217
17 – Na	11	0,695687	17 – O	8	-1,179632
18 – Na	11	0,695719	18 – O	8	-1,179279
19 – Na	11	0,695718	19 – O	8	-1,179874
20 – H	1	0,117426	20 – O	8	-1,179074
21 – H	1	0,125786	21 – O	8	-1,179607
22 – H	1	0,117416	22 – O	8	-1,179000
23 – H	1	0,125754	23 – O	8	-1,178799
24 – H	1	0,272779	24 – O	8	-1,179748
25 – H	1	0,117384	25 – Na	11	0,710451
26 – H	1	0,272729	26 – Na	11	0,711085

Комплексоны способны химически адсорбироваться на поверхности металла с образованием поверхностных адсорбционных комплексов, а также физически сорбироваться, встраиваясь в двойной электрический слой, и это приводит к снижению скорости коррозии металла. Наклон поляризационных кривых Ст3 характеризуется не изменением лимитирующей стадии в присутствии НТФ-Na (0,12), затруднением переноса электронов в присутствии ОЭДФК (0,08) и сменой стадии с ГМФ (0,03).

Вода, содержащая кислород и находящаяся в состоянии углекислотного равновесия, в системах холодного водоснабжения образует естественную пленку на катодных участках. Этот слой, известный под названием пленки Тильманса, основан на смешанном осаждении карбоната кальция и окислов железа. Процесс образования пленки протекает в диапазоне значений  $pH = 7 \dots 8,5$ . Если к катодным участкам диффундируют большие количества кислорода, гидроксид железа (II), не обладающий защитными свойствами, быстро окисляется до гидроксида  $Fe^{3+}$ . При содержании в воде значительного количества бикарбоната кальция происходит одновременное локальное образование  $CaCO_3$ , который кристаллизуется совместно с различными оксидами железа. При этом образуется естественная защитная пленка, характерная для многих систем.

Проведенные исследования антискалантных свойств растворенных в воде фосфонатов и полифосфатов (табл. 3) показали, что показатель стабильности при применении всех веществ в заданных условиях более 90%, т.е. исследуемые вещества препятствуют выпадению карбонатно-кальциевых отложений, удерживая соли жесткости в растворе при температуре 40°C. Наилучшей способностью удерживать соли жесткости в растворе обладает ОЭДФК – 100%-ный результат. НТФ-На, ГМФ и ТПФ работают несколько хуже, но не исключают возможности их применения в сочетаниях друг с другом или с другими веществами. К особенностям следует отнести очень высокий показатель стабильности для молекул, в строении которых есть водород. Возможность образования кластерных комплексов через водородные связи с молекулами воды приводит к удержанию солей жесткости. Значительные изменения поляризационного сопротивления  $R_p$  во времени наблюдаются в присутствии НТФ-На и ТПФ, что связано, прежде всего, с большим электростатическим взаимодействием молекул с поверхностью заряженного металла, т.е. протекающие на электроде реакции, связанные с переносом зарядов в присутствии НТФ-На и ТПФ идет активнее, чем для других веществ.

## ВЫВОДЫ

Проведенные квантово-химические расчеты находятся в хорошей корреляции с ингибирующими свойствами фосфонатов и полифосфатов и позволяют прогнозировать защитные свойства комплексонов, сочетающих высокую эффективность предотвращения накипеобразования, термостойкость и низкую коррозионную активность.

Наличие атомов водорода в молекулах НТФ-На и ТПФ приводит к активации протекающих на электроде реакций, связанных с переносом зарядов, а в среде – к удержанию солей жесткости. Снижение дипольного момента для циклических молекул приводит к улучшению коррозионных характеристик при адсорбции их на поверхности металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Потапов С.А. Перевод систем теплоснабжения на подпитку жесткой недеаэрированной водой // Сантехника, отопление, кондиционирование – 2005. – № 6 (19). – С. 68-72.
2. Датлова Н.М., Темякина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов // Москва: Химия. – 1988. – 543 с.
3. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А., Плетнев М.А. Применение ингибиторов солеотложений и коррозии в системах отопления // Сантехника, отопление, кондиционирование – 2003. – № 9. – С. 12-15.
4. Комплексоновый вводно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения // Сборник докладов по конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии». Москва – 2003. – С. 20-28.
5. Шаповалова И.Н., Татарченко Г.О., Захаров И.И., Тюпало Н.Ф. Квантово-химическая модель активных центров электрохимической коррозии металлов // Физико-химическая механика материалов. – 2005. – № 1. – С. 12-18.
6. Лищенко Т.А., Кузюков А.Н., Шукайло Б.Н. Влияние ингибитора «СВОД® - БИ» на коррозионно-электрохимические свойства углеродистой стали в оборотной воде промышленных предприятий // Физико-химическая механика материалов. – 2007. Спец. выпуск № 6. – С. 159-164.
7. Образцов В.Б., Капитонов А.Г., Парфенов Ю.А., Данилов Ф.И. Автоматизированная система для кулоностатических измерений // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 10. – С. 1378-1380.
8. Татарченко Г., Толоч А., Топорко Н. Влияние фосфонатов и полифосфатов на коррозионное поведение Ст3 в водных средах // Физико-химическая механика материалов. – 2008. – Спец. выпуск № 7, Т. 2. – С. 562-566.