

УДК 546.33'185-384.3:544.351.3-16.032.73

А. И. Сумич, аспирант (БГТУ); Л. С. Ещенко, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА ТРИНАТРИЙФОСФАТА

Исследовано влияние на устойчивость насыщенного при 20°C раствора тринатрийфосфата различных добавок – органических и неорганических кислот, многоатомных спиртов, полимерных органических соединений. Установлено, что стабильность раствора зависит от типа, количества и химической структуры соединений, используемых в качестве добавок. Показано, что наибольшим стабилизирующим действием обладают трехосновные кислоты – лимонная и борная. На основании полученных экспериментальных данных предложен устойчивый к кристаллизации состав раствора, содержащего Na_3PO_4 , лимонную кислоту, неионогенное ПАВ, воду и способного эффективно обезжиривать металлическую поверхность (степень очистки при 30°C достигает 99,8%, при 20°C – 97,0%), не вызывая при этом коррозии.

Influence of various additives namely organic and inorganic acids, multinuclear spirits and polymeric organic compounds on stability of the trisodiumphosphate saturated solution at 20°C is investigated. It is established that stability of a solution depends on type, quantity and chemical structure of the compounds used as additives. It is shown that the three-basic acids (lemon and boric) have the greatest stabilising effect. On the basis of experimental data it is offered structure of the solution containing Na_3PO_4 , lemon acid, nonionic surfactant, water. The solution is steady against to crystallize and it have high degreasing action at cleaning of a metal surface (cleaning degree reaches 99,8% at 30°C and 97,0% at 20°C) not causing corrosion of the surface.

Введение. Наличие большого числа публикаций [1–5] по разработке составов и способов получения технических моющих средств (ТМС) в последние годы свидетельствует о возросшем значении данных материалов в транспортном хозяйстве, пищевой промышленности и машиностроении. Анализ литературных данных показывает, что наметились тенденции по созданию жидких ТМС, обладающих высокой моющей способностью при низких температурах рабочего раствора. Это связано с возрастающими требованиями потребителей к качеству ТМС, в соответствии с которыми моющие средства должны обладать высокой скоростью и степенью растворения в холодной воде. Одной из проблем, возникающей при разработке составов жидких ТМС, является повышение концентрации действующих веществ при одновременном сохранении устойчивости системы к расслаиванию или выпадению осадка.

Известно, что фосфаты натрия, в частности триполифосфаты и ортофосфаты, обладают водосмягчающим действием. Широкое их использование в составах порошкообразных ТМС обусловлено наличием сильного диспергирующего действия на загрязнение и антикоррозионных свойств, проявляющихся вследствие фосфатирования очищаемой поверхности [6]. При разработке составов жидких моющих средств на основе данных соединений возникает необходимость повышения их устойчивости при сильном колебании температуры. Необходимо также учитывать влияние на растворимость других компонентов ТМС, таких как силикаты, карбонаты и гидроксиды щелочных металлов, поверхност-

но-активные вещества (ПАВ), которые, как правило, оказывают высаливающее действие. В связи с этим имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния различных стабилизирующих добавок, позволяющих получить устойчивые концентрированные растворы в широких температурных пределах. Так, авторы [7] исследовали систему $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$. На основании экспериментальных данных был определен концентрационный и температурный интервалы существования устойчивых растворов, которые сохраняют свою гомогенность в температурном интервале 10–20°C. В работе [1] предложен устойчивый раствор, предназначенный для использования в жидких моющих и чистящих средствах, который содержит до 65 мас. % полифосфата натрия состава $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 4-8$), 0–10 мас. % стабилизаторов и воду. Раствор имеет pH 7,5–11,0. Стабилизаторами могут быть катионные ПАВ, неорганические и органические комплексобразователи. Однако применение полифосфатов натрия в составе ТМС ограничивается их высокой стоимостью, в результате чего производитель все чаще стремятся заменить данные соединения на тринатрийфосфат (ТНФ). Сведения по изучению многокомпонентных систем на основе Na_3PO_4 весьма ограничены. Так, в [7] приводятся результаты исследования растворимости в системах $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C. Согласно приведенным данным, при добавлении от 3,0 до 20,5 мас. % NaOH к насыщенному раствору ортофосфата натрия его растворимость при 0°C

уменьшается с 4,5 до 1,6 мас. %. При 20°C наблюдается такая же закономерность: растворимость Na_3PO_4 снижается с 10,8 до 1,8 мас. %. Высаливающим действием обладает также и Na_2SiO_3 . Введение его в насыщенный раствор соли в количестве 2,4–15,8 мас. % как при 0°C, так и при 20°C приводит к выпадению кристаллического $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Растворимость ТНФ в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ также снижается и не превышает 1,96 и 4,22 мас. % при 0 и 20°C соответственно.

Авторы [8] отмечают, что получение устойчивых концентрированных растворов неорганических соединений возможно при условии, если в системе образуются полимерные соединения в результате протекания процесса полимеризации по катиону или аниону. Так, полифосфаты в водном растворе распадаются на мономерные катионы и высокополимерные анионы, которые, гидролизуясь, расщепляются. При достижении высокой концентрации раствора возникают ассоциаты высокомолекулярных анионных частиц, находящихся в равновесии с мономерами (катионными и анионными) и полимерными анионами. Посредством водородных связей эти частицы взаимодействуют с растворителем, в результате система становится устойчивой к кристаллизации. У ортофосфат-ионов склонность к полимеризации выражена слабо [9], поэтому получение устойчивых насыщенных растворов несколько затруднено. Согласно [8], их можно получить, связывая ионы, в частности катионы металлов, в комплексные соединения. Однако комплексообразование в натрийсодержащих растворах сильно подавлено гидратацией ионов Na^+ [10]. В связи с этим интерес представляет определение типа и количества добавок, способных уменьшить процесс сольватации ионов натрия и образовывать с ними устойчивые комплексные соединения. В этом отношении интерес представляют многоатомные спирты, полимерные водорастворимые органические соединения, в частности, полидон и акремон, а также неорганические и органические кислоты, имеющие сложное молекулярное строение. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы явилось исследование влияния различных добавок на кристаллизацию ортофосфата натрия из насыщенного при 20°C раствора и получение на его основе состава жидкого технического моющего средства.

Методика эксперимента и методы исследования. Объектами исследования явились насыщенные при 20°C растворы тринатрийфосфата, в которые вводили различные добавки: ортофосфорную, лимонную, щавелевую, муравьиную и борную кислоты, многоатомные спирты – этиленгликоль и глицерин, полимерные органические соединения – неонол 9-9 (неионогенное

поверхностно-активное вещество на основе тримеров пропилена), полидон (воднополимерная система на основе высокомолекулярного поливинилпирролидона), акремон (воднополимерный композиционный материал на основе поликарбоновых кислот) в количестве 0,5, 1,5 или 3,0 мас. %. Полученные таким образом гомогенные системы выдерживали при 20°C в течение суток. Влияние добавок на образование твердой фазы оценивали по относительному изменению массы δm выпавшего осадка по формуле

$$\delta m = \frac{m}{m_0},$$

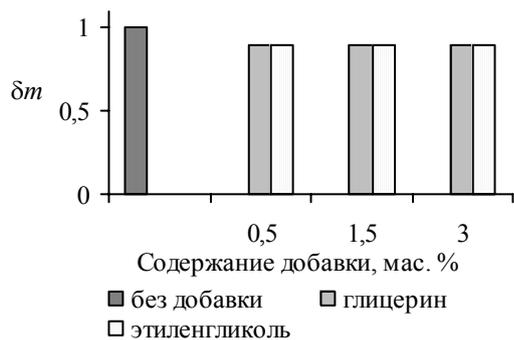
где m и m_0 – масса твердой фазы, выпавшей из насыщенного раствора соответственно в присутствии и отсутствии добавки, г.

Моющую способность (M , %) оценивали по степени удаления индустриального масла с металлической поверхности пластин массой ~31,0–32,0 г по формуле

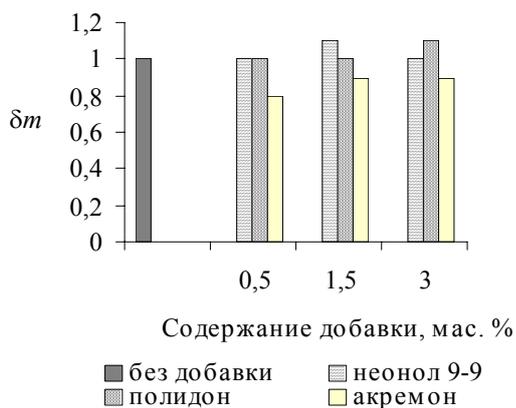
$$M = \frac{(m_2 - m_1)100}{m_2 - m_0},$$

где m_2 – масса пластины с нанесенным на нее индустриальным маслом до мойки, г; m_1 – масса пластины после мойки, г; m_0 – масса чистой металлической пластины, г.

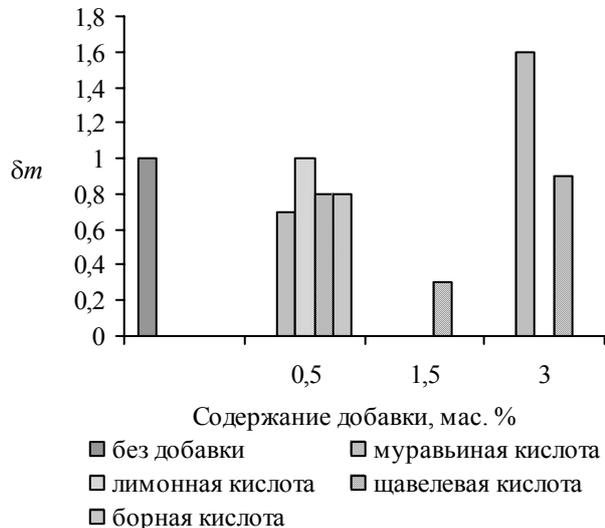
Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показано влияние различных добавок на относительное изменение массы выпавшей твердой фазы. Как видно из представленных данных, природа и содержание добавки по-разному оказывает влияние на устойчивость системы к кристаллизации. Так, этиленгликоль и глицерин несколько увеличивают растворимость ортофосфата натрия ($\delta m = 0,9$) независимо от их содержания в насыщенном растворе, что может быть объяснено слабыми кислотными свойствами многоатомных спиртов. Среди полимерных органических соединений высаливающим действием обладает неонол 9-9 независимо от содержания его в растворе. Наличие в системе акремона приводит к уменьшению количества выпавшей твердой фазы ($\delta m = 0,8-0,9$), что, очевидно, обусловлено увеличением растворимости тринатрийфосфата в данной системе. Кислоты в целом оказывают стабилизирующее действие: с увеличением их содержания в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ происходит в основном снижение массы кристаллизующейся твердой фазы. Так, независимо от содержания ортофосфорной кислоты указанная система длительное время остается без видимых изменений. Это может быть вызвано снижением значения pH раствора и образованием кислых фосфатов натрия, в частности монофосфата натрия, растворимость которого при 20°C в несколько раз выше в отличие от Na_3PO_4 [11].



a



b



v

Рис. 1. Влияние добавок на кристаллизацию ТНФ из насыщенного раствора Na_3PO_4 :
 а – в присутствии многоатомных спиртов;
 б – полимерных органических соединений;
 в – кислот

При содержании в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ других исследуемых кислот твердая фаза образуется лишь в присутствии щавелевой кислоты (рис. 1, в). Как следует из рис. 1 в, с увеличением содержания данной кислоты в растворе растет масса

твердой фазы. Обращает на себя внимание тот факт, что содержание муравьиной кислоты в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, равное 3,0 мас. %, приводит к формированию кристаллического осадка, относительное изменение массы которого достигает 1,6. Это может быть связано с резким понижением растворимости тринатрийфосфата в исследуемой системе вследствие высаливающего действия образующегося формиата натрия. Согласно экспериментальным данным, в присутствии лимонной и борной кислот, содержание которых превышает 0,5 мас. %, система остается гомогенной длительное время. Таким образом, наибольшим стабилизирующим действием при температуре 20°C обладают трехосновные кислоты (табл. 1) – лимонная и борная.

Таблица 1

Структурные формулы кислот

Кислота	Структурная формула
Щавелевая	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
Ортофосфорная	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Лимонная	<chem>OC(CC(=O)O)(O)CC(=O)O</chem>
Муравьиная	<chem>O=C(O)O</chem>
Борная	<chem>O=B(O)O</chem>

Однако охлаждение системы $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, в которой присутствуют указанные кислоты, до температуры $\sim 5^\circ\text{C}$ приводит к образованию твердой фазы. Следует подчеркнуть, что образующийся в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{лимонная кислота} - \text{H}_2\text{O}$ осадок при повышении температуры до 20°C растворяется и система становится гомогенной. Данный факт не характерен для других исследуемых систем. Можно полагать, что данное явление связано с особым строением (в отличие от других кислот) молекул лимонной кислоты (табл. 1): наличием у центрального атома углерода гидроксильной и метилкарбонильной групп, которые могут замещаться

ортофосфатными группами с образованием цитратфосфатсодержащих комплексов.

Следует также отметить, что исследуемые добавки многоатомных спиртов, кислот и полимерных органических соединений оказывают влияние на форму и размер кристаллов твердой фазы, образующейся при кристаллизации. Так, тринатрийфосфат кристаллизуется при 20°C из насыщенного раствора в отсутствие каких-либо добавок в виде частиц игольчатой формы. Такую же морфологию имеют и кристаллы, образующиеся в присутствии многоатомных спиртов, муравьиной и щавелевой кислот, полидона и неонла 9-9. В присутствии акремона в системе появляются кристаллы в форме друз (рис. 2).



Рис. 2. Друза, образующаяся в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{акремон}$

На основе насыщенного раствора тринатрийфосфата, лимонной кислоты и неионогенного ПАВ, в частности синтанола, был получен моющий раствор, который опробован для очистки металлической поверхности от индустриального масла. Условия и результаты испытания моющей способности раствора в сравнении с аналогом – порошкообразным ТМС-5, производимым на ОАО «Белорусский завод пластмассовых изделий», приведены в табл. 2. Как видно из представленных данных, моющая способность рабочего раствора с концентрацией P_2O_5 0,70 г/л, полученного на основе тринатрийфосфата и лимонной кислоты, и ТМС-5 при температуре 30°C составляет 99,8 и 98,0% соответственно. При понижении температуры моющая способность снижается и составляет 90,0% для обоих технических моющих средств. Повышение концентрации P_2O_5 до 0,85 г/л способствует увеличению значения М: для ТМС-5 она равна 93,5%, а для полученного моющего раствора – 97,0%. Таким образом, при одинаковом режиме очистки металлической поверхности от индустриального масла моющий раствор, полученный на основе стабилизированного лимонной кислотой раствора тринатрийфосфата и синтанола, в отличие от аналога, выпускаемого на ОАО «БЗПИ», обладает

более высоким моющим действием. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о перспективности дальнейших исследований, направленных на получение более концентрированных растворов Na_3PO_4 и создание на их основе жидких технических моющих средств.

Таблица 2

Состав полученного моющего раствора и его моющая способность при различных режимах очистки металлической поверхности

Наименование моющего средства	Состав ТМС, мас. %					Концентрация рабочего раствора, г/л	Температура раствора, °С	М, %
	Na_2O	P_2O_5	Лимонная кислота	ПАВ	H_2O			
Полученный раствор	5,7	4,3	1,5	3,0	85,5	0,70	30,0	99,8
						0,70	20,0	90,0
						0,85	20,0	97,0
ТМС-5	–					0,70	30,0	98,0
	–					0,70	20,0	90,0
	–					0,85	20,0	93,5

Примечание. Концентрация рабочего раствора дана в пересчете на P_2O_5 . Состав ТМС-5, производимого на ОАО «БЗПИ», не известен.

Заключение. Установлено, что устойчивость насыщенного при 20°C раствора тринатрийфосфата зависит от типа, количества и химической структуры соединений, используемых в качестве добавок. Показано, что наибольшим стабилизирующим действием обладают трехосновные кислоты – борная и лимонная. Высказано предположение, что в присутствии лимонной кислоты, структура которой отличается от структуры других исследованных кислот, возможно образование цитратфосфатсодержащих комплексов, повышающих устойчивость насыщенного раствора тринатрийфосфата. Отмечено влияние спиртов и кислот на морфологию частиц кристаллизующегося тринатрийфосфата. На основании полученных результатов предложен состав жидкого моющего раствора, содержащий тринатрийфосфат, лимонную кислоту и неионогенное ПАВ (синтанол). Показано, что данный состав обладает высокой моющей способностью при температурах 30°C (М = 99,8%) и 20°C (М = 97,0%).

Литература

1. Builder-Zusammensetzung: пат. DE 10056346 A 1 Германия, С 11 D 3/08 / Н. Bauer, J. Holz, G. Schimmel; заявитель Clariant GmbH. – Заявл. 14.11.00; опубл. 16.05.02.

2. Сулейманова, С. В. Исследование моющих гелеобразующих систем / С. В. Сулейманова // Новые исследования в материаловедении и экологии: сб. науч. ст. / Петербург. гос. ун-т путей сообщ. – СПб, 2006. – Вып. 6. – С. 76.

3. Современные моющие средства на основе кремнегелей и утилизация отработанных моющих растворов / Е. И. Макарова [и др.] // Современные проблемы экологии: докл. Всерос. науч.-техн. конф., Тула, 2006. – Тула, 2006. – Кн. 2. – С. 26–28.

4. Средство моющее для очистки металлической поверхности: пат. 2326935 Рос. Федерация, МПК7 C11D 1/825, С 11 D 3/04, С 11 D 3/30, С 11 D 3/36 / И. В. Капускина, В. А. Чумаевский, О. В. Коробов, П. И. Антонов, А. К. Шишина, А. С. Абрамов; заявитель ЗАО «ФК». – № 2006119080/04; заявл. 31.05.06; опубл. 27.12.07.

5. Техническое моющее средство АСТАТ-Щ: пат. 2354686 Рос. Федерация, МПК7 C 11 D 1/83, С 11 D 3/02, С 11 D 3/37 / Р. М. Андреева, О. А. Стахов, Г. П. Орехов; заявитель О. А. Стахов, А. В. Андреев, Г. П. Орехов. – № 2007130664/04; заявл. 10.08.07; опубл. 10.05.09.

6. Тельнов, А. Ф. Моющие средства и их использование в машиностроении и регенерации: учеб. пособие / А. Ф. Тельнов, Ю. С. Козлов, О. К. Кузнецов. – М.: Машиностроение, 1993. – 201 с.

7. Разработка методов получения новых щелочно-силикатных и фосфатных соединений на основе метасиликатов натрия и калия: отчет о НИР (заключ.) / Институт общей и неорганической химии Академии наук Армянской ССР; рук. темы В. Д. Галстян. – Ереван, 1980. – 89 с. – № ГР 76066228.

8. Сычев, М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычев. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

9. Везер, В. Фосфор и его соединения / В. Везер. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 672 с.

10. Фомина, Е. А. О некоторых закономерностях кинетики кристаллизации фосфорнокислых солей щелочных и щелочно-земельных металлов / Е. А. Фомина // Физико-химическое исследование фосфатов: тезисы докладов Четвертой всесоюзной конференции, Минск, 1976 г. / Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова. – С. 318–319.

11. Киргинцев, А. И. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник / А. И. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 243 с.

Поступила 31.03.2010