

УДК 661.185.6:543.32

А. И. Сумич, ассистент (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
А. Д. Алексеев, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
О. Ю. Федорова, студентка (БГТУ)

РЕАГЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ ЖЕСТКОСТИ С ПОМОЩЬЮ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследован фазовый состав карбонатсодержащих солевых композиций, полученных нейтрализацией протонсодержащих реагентов карбонатом натрия. Показано, что данные композиции представляют смесь, состоящую преимущественно из $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и солей соответствующих кислот, которая способна снижать общую жесткость воды с 3,9 до 1,6–1,7 ммоль-экв/л. Установлено, что по степени устранения жесткости воды солевые композиции, содержащие $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сравнимы с Na_2CO_3 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и триполифосфатом натрия при одинаковом их расходе.

Phase composition of carbonate containing builders obtained by neutralization of proton containing reagents with sodium carbonate is investigated. It is shown that the builders are a mixture consisting mainly of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and salts of the corresponding acids. The mixture is able to reduce total water hardness with 3.9 to 1.6–1.7 mmol-eq/l. It is found that the builders containing $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ remove hardness as well as Na_2CO_3 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and STPP at the same flow rate.

Введение. Синтетические моющие средства (СМС) представляют многокомпонентную смесь, включающую до 90 мас. % солевой композиции [1–3]. Данная композиция состоит из ряда органических и неорганических солей, необходимых для поддержания заданного значения рН моющего раствора, устраняющих общую жесткость воды, снижающих критическую концентрацию мицеллообразования, обладающих поверхностно-активными, диспергирующими и эмульгирующими свойствами. Одним из важнейших требований к солевой композиции, обеспечивающих высокую моющую способность детергентов, является снижение концентрации солей жесткости в моющем растворе [4–6].

Солевая композиция может быть получена механическим смешением входящих в ее состав ингредиентов. Однако образующаяся при этом смесь неоднородна, не гранулирована, склонна слеживаться. В последнее десятилетие широко распространяются способы получения солевых композиций и СМС на их основе нейтрализацией протонсодержащих реагентов нейтрализующими веществами [7–9]. Данные способы требуют сравнительно меньших капиталовложений и менее энергоемки в отличие от распылительной сушки. В качестве нейтрализующих веществ используют карбонаты или силикаты щелочных металлов, а протонсодержащих реагентов – водные растворы органических, неорганических кислот или их кислые соли. Такой подход к получению СМС позволяет регулировать состав образующихся композиций, определяющий степень устранения жесткости воды.

В связи с этим в данной работе исследовали влияние состава солевых композиций, полу-

чаемых в системе «протонсодержащий реагент – карбонат натрия – вода», на остаточную концентрацию солей жесткости при умягчении воды.

Основная часть. В качестве протонсодержащих реагентов использовали растворы ортофосфорной, лимонной и уксусной кислот. Нейтрализующим реагентом служил Na_2CO_3 . Образцы карбонатсодержащих солевых композиций получали в высокоскоростном блендере фирмы PHILIPS (мощность 700 Вт). На частицы карбоната натрия при постоянном перемешивании напыляли раствор протонсодержащего реагента (H_xAn_y , где x – число катионов H^+ , а y – число анионов в формульной единице кислоты; An – анион кислоты) при определенных молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{H}_x\text{An}_y$ и содержании H_xAn_y в растворе.

Кристаллические фазы идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре 08 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия). Жесткость воды определяли по стандартной методике комплексонометрическим методом [10]. Для исследования использовали водопроводную воду с общей жесткостью, равной 3,9 ммоль-экв/л. Умягчение воды проводили при комнатной температуре. Навеску солевой композиции растворяли в исследуемой воде, выдерживали в течение 15 мин, после чего образовавшийся осадок отфильтровывали и определяли остаточную жесткость. Степень устранения жесткости рассчитывали по формуле

$$C_T = \frac{J_0 - J}{J_0} \cdot 100\%,$$

где J_0 – исходная жесткость воды, 3,9 ммоль-экв/л; J – жесткость воды после ее обработки реагентом, ммоль-экв/л.

Условия получения и фазовый состав солевых композиций при различных молярных соотношениях $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{H}_x\text{An}_y$ и содержании H_xAn_y в растворе приведен в табл. 1. Как видно из представленных данных, солевые композиции, полученные на основе карбоната натрия и растворов ортофосфорной, лимонной и уксусной кислот, представляют смесь карбонатсодержащих фаз и солей соответствующих кислот. При этом карбонатсодержащей фазой является, главным образом, сесквикарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образцы № 1–4, 7–17). Солевая композиция (образец № 6), полученная при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$, равном 6,0, и содержании в растворе 20 мас. % H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не содержит. Для образцов № 5, 8, 12, 14 отмечено наличие гидрокарбоната натрия.

Соли ортофосфорной, лимонной или уксусной кислот входят в состав солевых компози-

ций в виде кристаллогидратов. Так, при выплении растворов уксусной кислоты на порошкообразный карбонат натрия образуется $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (образцы № 1–4), лимонной – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образцы № 15–17). В случае применения ортофосфорной кислоты характерно наличие фосфатов с различным числом замещенных протонов H^+ на Na^+ .

Установлено, что с уменьшением содержания в растворе H_3PO_4 от 33 до 20 мас. % содержание ортофосфатов в пересчете на безводную соль возрастает, а гидрофосфата натрия – уменьшается. Солевые композиции (образцы № 13, 14), полученные из 33%-ной H_3PO_4 при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$, равном 4,5–6,0, включают $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в то время как при использовании 20%-ной H_3PO_4 фосфатсодержащая фаза представлена ортофосфатом натрия состава $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Условия получения и фазовый состав солевых композиций

Образец	Условия получения		Фазовый состав
	Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{H}_x\text{An}_y$	Содержание H_xAn_y в растворе, мас. %	
$\text{H}_x\text{An}_y = \text{CH}_3\text{COOH}$			
1	1,5	90	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	2,5	40	
3	3,5	32	
4		24	
$\text{H}_x\text{An}_y = \text{H}_3\text{PO}_4$			
5	4,0	20	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
6	6,0		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
7	7,5		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
8	10,5		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
9	4,0	25	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
10	4,5		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
11	6,0		
12	4,0	33	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
13	4,5		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
14	6,0		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_x\text{An}_y = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$			
15	6,0	40	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16		50	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
17		60	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Результаты исследований процесса удаления солей жесткости из воды

Реагент	Расход, г/л H ₂ O	Ж*, ммоль-экв/л	Ст, %	Наличие осадка
Na ₂ CO ₃	0,50	1,8	53,8	+
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	0,50	1,5	61,5	+
	1,00	0,6	84,6	+
Триполифосфат натрия (технический)	0,50	1,3	66,7	–
C ₆ H ₈ O ₇ · 2H ₂ O	0,50	3,9	0	–
	1,00	3,4	12,8	–
	2,00	3,1	20,5	–
	3,35	2,5	35,9	–
Na ₃ H(CO ₃) ₂ · 2H ₂ O	0,50	1,9	51,3	+
Метасиликат натрия кристаллический	0,50	3,0	23,1	+
	1,00	1,9	51,3	+
	2,00	0,9	76,9	+
	3,35	0,3	92,3	+
Цеолит NaY	0,50	3,4	12,8	+
	1,00	2,9	25,6	+
	2,00	2,3	41,0	+
	3,35	1,9	51,3	+
Жидкое стекло**	0,50	3,6	7,6	–
	1,00	3,6	7,6	–

* Начальная жесткость воды (до устранения) составила 3,9 ммоль-экв/л;

** Силикатный модуль (SiO₂ / Na₂O) равен 3.

Ввиду того что полученные солевые композиции включают такие соединения, как цитраты, карбонаты и фосфаты натрия, традиционно используемые в составах СМС для умягчения воды, возникает вопрос об эффективности данных композиций как реагентов, снижающих концентрацию солей жесткости. Для сравнительной оценки определяли степень устранения жесткости индивидуальными соединениями, широко используемыми в рецептурах моющих средств: цеолиты, триполифосфат натрия, метасиликат натрия и др. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, наиболее полно устраняют жесткость воды триполифосфат натрия и Na₃PO₄ · 12H₂O. Степень устранения жесткости при расходе данных реагентов 0,50 г/л H₂O находится в пределах 60–67%, в то время как для других реагентов при одинаковом расходе – 51–52% и ниже. Так, после растворения 0,50 г C₆H₈O₇ · 2H₂O в 1 л воды концентрация солей жесткости не изменилась. Лишь с увеличением расхода лимонной кислоты до 2,0–3,5 г/л H₂O степень устранения повышается до 20–35%. Для жидкого стекла низкая степень устранения жесткости равна 7,6% при расходе 0,50–1,00 г/л H₂O. Следует также отметить, что карбонат и сесквикарбонат натрия, несмотря на отличие в химическом составе, практически одинаково умягчают воду. Как следует из табл. 2, степень устранения жестко-

сти данными реагентами находится на уровне 50–54%. Кристаллический метасиликат натрия проявляет активность при достаточно высоком расходе. С увеличением массы навески от 0,50 до 3,35 г/л H₂O концентрация солей жесткости соответственно снижается с 3,0 до 0,3 ммоль-экв/л, а степень удаления катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ возрастает с 23 до 92%. Как следует из экспериментальных данных (табл. 2) цеолит NaY показал низкую способность устранять жесткость.

Выпадение осадка при растворении в жесткой воде карбоната, сесквикарбоната и додекагидрата ортофосфата натрия обусловлено образованием нерастворимых карбонатов и ортофосфатов кальция. Более высокая степень устранения жесткости для ортофосфата натрия в отличие от карбоната и сесквикарбоната натрия связана со сравнительно меньшим значением произведения растворимости ортофосфатов кальция и магния. Согласно [11], $PP(CaCO_3) = 4,92 \cdot 10^{-9}$, $PP(MgCO_3) = 6,82 \cdot 10^{-6}$, в то время как $PP(Mg_3(PO_4)_2) = 1,04 \cdot 10^{-24}$, а $PP(Ca_3(PO_4)_2) = 2,07 \cdot 10^{-35}$. Умягчение воды под действием триполифосфата натрия и дигидрата лимонной кислоты обусловлено образованием растворимых полифосфатных и цитратных комплексов кальция и магния соответственно. Отсутствие осадка отмечено и в случае использования жидкого стекла расходом 0,50–1,00 г/л H₂O.

Результаты устранения жесткости воды солевыми композициями представлены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, ацетаткарбонатсодержащие композиции более полно удаляют соли жесткости, в отличие от фосфат-, цитраткарбонатсодержащих композиций при одинаковом их расходе. Степень устранения жесткости образцами № 1–4 находится на уровне 54–59%, в то время как образцы № 5–14 устраняют жесткость на 40–54%, а образцы № 15–17 – на 10–33%. Различная степень устранения жесткости воды, по-видимому, обусловлена разным содержанием в солевых композициях основных веществ, умягчающих воду.

Таблица 3

Устранение жесткости солевыми композициями

Номер образца в соответствии с табл. 1	Жесткость* после устранения, ммоль-экв/л	Ст, %	Наличие осадка
1	1,8	53,8	+
2	1,7	56,4	+
3	1,6	58,9	+
4	1,7	56,4	+
5	2,0	48,7	+
6	2,2	43,5	+
7	2,3	41,0	+
8	2,7	30,8	+
9	2,1	46,1	+
10	1,0	51,3	+
11	2,1	46,1	+
12	1,9	51,3	+
13	1,8	53,8	+
14	1,9	51,3	+
15	3,5	10,3	+
16	3,0	23,1	+
17	2,6	33,3	+

* Расход солевой композиции для устранения жесткости составил 0,50 г/л H₂O.

Так, в ацетаткарбонатсодержащих солевых композициях содержание карбонат-ионов достаточно высокое исходя из их химического и фазового состава, что обеспечивает достижение произведения растворимости карбонатов кальция и магния. Доля фосфат-ионов в композициях, содержащих ряд кристаллогидратов фосфатов натрия (табл. 1), находится на уровне 6–13 мас. %, что требует значительного расхода солевой композиции для связывания катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в труднорастворимые ортофосфаты. Достаточно низкая степень устранения жесткости цитраткарбонатсодержащими солевыми композициями (образцы № 15–17) связана с низким водоумягчающим действием самих цитратов, в частности лимонной кислоты (табл. 2).

Заключение. Нейтрализацией различных протонсодержащих реагентов (уксусной, ортофосфорной и лимонной кислот) нейтрализующим веществом, в частности карбонатом натрия, получены солевые композиции, содержащие преимущественно Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O, Na₂CO₃ · H₂O и соли соответствующих кислот. Установлено влияние химического и фазового состава данных композиций на степень устранения жесткости воды. Показано, что увеличение числа молей кристаллогидратной воды в составе солевых композиций приводит к снижению содержания действующих веществ и уменьшению степени устранения жесткости. Отмечено, что полученные композиции могут быть использованы в составах порошкообразных синтетических моющих средств.

Литература

- Florescu S., Golgojan A., Leca M. The performance of a particular builder system in the detergency process: Proceedings of the 4th World Conference on Detergents, Montreux, 4–8 October 1998 / Switzerland, editor A. Cahn. AOCSS Press., 1998. P. 249–254.
- Louis Ho Tan Tai. Formulating detergents and personal care products. New York: AOCSS PRESS, 2000. 555 p.
- Appel P. W. Modern methods of detergent manufacture // J. of Surfactant and Detergents. 2000. Vol. 3, No. 3. P. 395–405.
- Laundry detergents / E. Smulders [et al.]; Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 261 p.
- Powdered detergents / ed. by M. S. Showell. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. 345 p.
- Handbook of detergents / ed.-in-chief U. Zoller. Part F: Production Israel: CRC Press, 2009. 579 p.
- Borchers G. Design and manufacturing of solid detergent products // J. of Surfactant and Detergents. 2005. Vol. 8, No. 2. P. 123–128.
- Verfahren zur Herstellung von Wash- oder Reinigungsmitteln: пат. 102005005499 DE, C 11 D 11 / 00. Rene-Andres A., Claudio S., Fulvio P., R. Wilfried, A. Frosinone, B. Luca, D. Stefano, P. Vittorio, P. Ferentino; Henkel KGaA; заявл. 04.02.2005; опубл. 17.08.2006.
- A coganule for use in solid detergent compositions: пат. 08150939 EP, C 11 D 17 / 00, 7 / 12, 7 / 23, 17 / 06, 7 / 14 / Sch. Frank, J. Cecilia, S. Ajse; заявитель Kamira Oyj; заявл. 01.02.2008; опубл. 06.08.2008.
- Общая химическая технология: лаб. практикум / Л. С. Ещенко [и др.]; под общ. ред. Л. С. Ещенко. Минск: БГТУ, 2004. 83 с.
- Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.

Поступила 14.03.2013