

УДК 648.18:661.185.6

А. И. Сумич, Л. С. Ещенко

Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СОЛЕЙ КИСЛОТ (H_xAn), ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ «СУХОЙ» НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$

Исследован состав производных кислот (H_xAn), образующихся при «сухой» нейтрализации H_xAn в системе $Na_2CO_3 - H_xAn$ (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H_3C_6H_5O_7$, CH_3COOH) – H_2O . Установлено влияние концентрации H_3PO_4 на содержание ортофосфата и гидрофосфата натрия в составе продуктов синтеза. Отмечено, что при «сухой» нейтрализации H_2SO_4 помимо смешанной соли угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ образуется смешанная соль $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ (буркеит). Определено содержание различных типов H_2O в составе солевых композиций. Показано, что при нейтрализации серной и лимонной кислот карбонатом натрия характерно образование безводных или маловодных гидратированных солей, а поступающая с раствором кислот вода преимущественно расходуется на образование гидратированных карбонатсодержащих соединений. Отмечено, что продукты «сухой» нейтрализации исследуемых кислот могут быть использованы для создания на их основе мало- и бесфосфатных моющих средств.

Ключевые слова: солевая композиция, сесквикарбонат натрия, буркеит, синтетические моющие средства, гидратация, «сухая» нейтрализация.

A. I. Sumich, L. S. Yeshchenko

Belarusian State Technological University

STUDY OF THE COMPOSITION OF ACID SALTS FORMED IN “DRY” NEUTRALIZATION IN $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ SYSTEM

Composition of derivative acids (H_xAn) formed in “dry” neutralization of H_xAn in $Na_2CO_3 - H_xAn$ (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H_3C_6H_5O_7$, CH_3COOH) – H_2O system is studied. The influence of H_3PO_4 concentration on the content of orthophosphate and sodium hydrogen phosphate in the composition of the products of synthesis is found. It is noted that mixed salt of carbonic acid $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ and mixed salt $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ (burkeite) are formed in “dry” neutralization of H_2SO_4 . The content of various types of H_2O in the composition of the builders is determined. The formation of anhydrous or low-water hydrated salts is characteristic in “dry” neutralization of sulfuric and citric acids by sodium carbonates and the water of the acid solutions is expended mainly on the formation of hydrated carbonate containing compounds. The products of the “dry” neutralization of the acids under study can be used to create on their basis low- and non-phosphate detergents.

Key words: builder, sodium sesquicarbonate, burkeite, synthetic detergents, hydration, “dry” neutralization.

Введение. Синтетические моющие средства (СМС) включают до 90 мас. % смеси солей неорганических и органических кислот, в частности фосфатов, силикатов, карбонатов, сульфатов, хлоридов, цитратов щелочных металлов, устраняющих общую жесткость воды, регулирующих pH моющих растворов, диспергирующих загрязнения и др. и, тем самым, повышающих моющую способность СМС. В работах [1–2] показано, что путем «сухой» нейтрализации кислот в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ могут быть получены солевые композиции, включающие карбонатсодержащие фазы $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $NaHCO_3$, смешанную соль угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, и соли применяемых кислот H_xAn . Отмечено, что образование в данной системе порошкообразных продуктов происходит вследствие связывания до 75–77% поступающей с раствором H_xAn

воды в кристаллогидраты солей угольной и других кислот. Установлена зависимость выхода карбонатсодержащих соединений, в частности смешанной соли угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (сесквикарбоната натрия), являющейся гипоаллергенным неслеживающимся соединением, от условий «сухой» нейтрализации [1–2]. Получены солевые композиции с содержанием около 60–65 мас. % $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$.

Целью данной работы явилось исследование влияния типа кислоты и ее концентрации на гидратность и состав соответствующих солей.

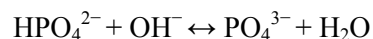
Основная часть. Синтез солевых композиций осуществляли путем напыления водных растворов ортофосфорной, лимонной, уксусной и серной кислот на порошкообразный карбонат натрия (размер исходных частиц не более 0,1 мм)

при интенсивном перемешивании в лабораторном блендере. Методика синтеза и обоснование молярных соотношений Na_2CO_3 / H_xAn и H_2O / Na_2CO_3 приведены в работах [1–2].

Фазовый состав солевых композиций устанавливали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker AXS (Германия). Содержание кристаллических фаз оценивали с помощью программного обеспечения к прибору по соотношению интенсивности опорных рефлексов определяемых в образце фаз к интенсивностям рефлексов эталонных соединений, имеющихся в базе данных программы. Массовую долю кристаллизационной и химически связанной воды в составе солевых композиций рассчитывали на основании данных количественного рентгенофазового анализа. Содержание свободной воды определяли на влагомере Sartorius MA 30 (Германия) по потере массы образцов при 40°C.

В табл. 1 представлены условия получения и результаты исследования состава натриевых солей применяемых кислот H_xAn . Как видно из представленных данных, при нейтрализации растворов H_3PO_4 независимо от молярного со-

отношения Na_2CO_3 / H_3PO_4 образуются фосфаты натрия с различным числом замещенных протонов H^+ катионами Na^+ и количеством кристаллизационной воды. Примечательно, что с увеличением концентрации кислоты доля средней соли закономерно снижается (рисунок), а гидрофосфата натрия увеличивается (табл. 1). Известно, что нейтрализация раствора H_3PO_4 происходит вначале до Na_2HPO_4 . Образование средней соли возможно лишь в сильно-щелочной среде, когда равновесие



сдвинуто вправо. Количество OH^- -ионов в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$ определяется содержанием воды, которое, в свою очередь, зависит от концентрации кислоты. С ростом молярного соотношения H_2O / Na_2CO_3 в результате более глубокого гидролиза Na_2CO_3 количество OH^- -ионов возрастает, что, по-видимому, и является следствием повышения содержания $Na_3PO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 8, 12$) [1].

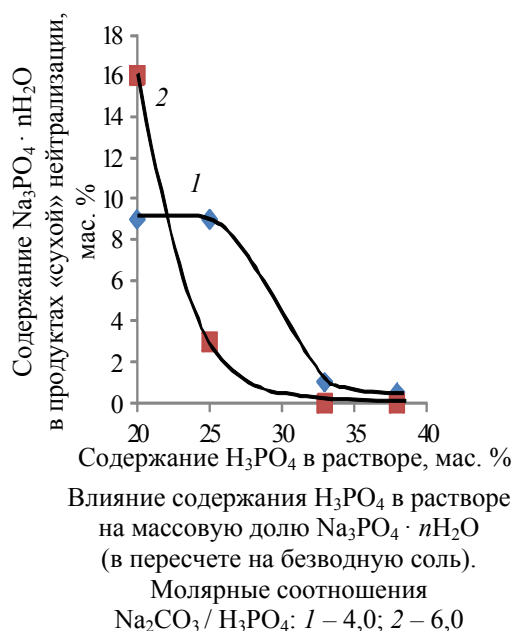
Известно, что фосфаты натрия образуют кристаллогидраты с числом молей кристаллизационной воды более 2,0.

Таблица 1

Условия получения и состав солевых композиций, образующихся в системе
 $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$

№ образца	Условия получения				Результаты исследования	
	тип H_xAn	содержание H_xAn в растворе, мас. %	молярное соотношение		содержание натриевых солей кислот H_xAn , мас. %	
			Na_2CO_3 / H_xAn	H_2O / Na_2CO_3		
1	H_3PO_4	20,0	4,0	5,0	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O^*$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	13
					$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	9
2			6,0	4,0	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	16
3			7,5	3,0	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	15
4			10,5	2,0	$Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	10
5		25,0	4,0	4,0	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	9 9
6			6,0	3,0	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	17 3
7		33,0	4,0	3,0	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	18
					$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	1
8			6,0	2,0	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	13
9	$H_3C_6H_5O_7$	40,0	6,0	3,0	$Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$	28
10		50,0		1,5		32
11		60,0		1,0		35
12	CH_3COOH	30,0	2,0	3,5	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	31
13		40,0		2,5		35
14		50,0		2,0		38

* Содержание кристаллогидратов фосфата натрия представлено в пересчете на безводную соль.



Это обуславливает образование в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$ преимущественно многоводных солей состава $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и связывание до 22–54% свободной воды, поступающей с раствором H_3PO_4 , в кристаллизационную

(табл. 2). Значительная доля воды (15–52%) связывается также и за счет образования гидратированных солей угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Химически связанная H_2O содержится в составе гидрофосфата и гидрокарбоната натрия. Ее содержание не превышает 5 мас. %. Массовая доля свободной H_2O с увеличением содержания H_3PO_4 в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$ закономерно снижается и при использовании 33%-ной H_3PO_4 составляет 2 мас. % (табл. 2).

Производные лимонной кислоты независимо от ее содержания в растворе представлены гидратированным цитратом натрия состава $Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$ (табл. 1). С увеличением массовой доли $H_3C_6H_5O_7$ содержание $Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$ закономерно увеличивается и при использовании 60%-ной $H_3C_6H_5O_7$ составляет 35 мас. %. Данная соль имеет сравнительно меньшее количество связанной воды в отличие от гидратированных фосфатов натрия, образующихся в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$. Это приводит к тому, что значительная доля свободной воды при «сухой» нейтрализации раствора $H_3(C_6H_5O_7)$ карбонатом натрия расходуется на более глубокую гидратацию последнего с образованием не только $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, но и $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$.

Таблица 2

Содержание различных типов воды в составе продуктов «сухой» нейтрализации, полученных в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$

№ образца*	Содержание воды в составе продуктов «сухой» нейтрализации, полученных в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$				
	Свободная	Кристаллизационная		Химически связанная	
		в составе кристаллогидратов солей H_xAn	с карбонатсодержащими фазами	в составе кислых солей H_xAn	в составе $NaHCO_3$
$H_xAn - H_3PO_4$					
1	10	22	6	1	2
2	4	20	10	0	3
3	4	15	12	0	2
4	3	8	11	0	2
5	8	16	10	1	2
6	3	16	12	1	2
7	5	13	7	1	4
8	2	5	12	1	3
$H_xAn - H_3C_6H_5O_7$					
9	5	3	11	0	3
10	5	4	11	0	3
11	2	4	9	0	2
$H_xAn - CH_3COOH$					
12	11	12	10	0	1
13	9	14	10	0	1
14	6	15	7	0	3

* Номер образца соответствует номеру в табл. 1.

Так, массовая доля кристаллизационной воды, входящей в состав дигидрата цитрата натрия для образцов № 9–11, находится на уровне 3–4 мас. %, а гидратированных карбонатсодержащих соединений – 9–11 мас. % (табл. 2). Содержание свободной H_2O с уменьшением молярного соотношения H_2O / Na_2CO_3 с 3,0 до 1,0 снижается с 5 до 2 мас. % соответственно. Таким образом, вода, поступающая с раствором $H_3(C_6H_5O_7)$, расходуется преимущественно на образование гидратированных карбонатсодержащих фаз. Содержание химически связанной воды, входящей в состав гидрокарбоната натрия, не превышает 3 мас. % (табл. 2).

Соль уксусной кислоты представлена кристаллогидратом ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, массовая доля которой с увеличением содержания CH_3COOH с 30 до 50 мас. % закономерно увеличивается с 31 до 38 мас. %. Согласно расчетным данным, содержание кристаллизационной воды в составе продуктов синтеза составляет 22–24 мас. % (табл. 2). При этом значительная доля (35–48%) данного типа H_2O обусловлена наличием тригидрата ацетата натрия. На долю карбонатсодержащих фаз приходится всего 23–29% от общего количества воды в системе. Содержание химически связанной воды в составе гидрокарбоната натрия не превышает 1–3 мас. %. Доля свободной воды для карбонатаацетатсодержащих солевых композиций сравнительно выше, чем для продуктов, полученных в системе $Na_2CO_3 - H_3(C_6H_5O_7) - H_2O$, и находится на уровне 6–11 мас. %.

Характерной особенностью системы $Na_2CO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ является наличие в продуктах синтеза помимо смешанной соли угольной кислоты – сесквикарбоната натрия, а также

и смешанной соли состава $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ – буркеита. Содержание $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ находится на уровне 5–10 мас. %. Образование буркеита связано с близкой растворимостью Na_2CO_3 и Na_2SO_4 [3], обуславливающей их совместную кристаллизацию. Помимо буркеита в продуктах синтеза присутствует 5–15 мас. % безводного сульфата натрия. Основная доля воды, поступающей с раствором кислоты, расходуется на образование гидратированных карбонатсодержащих соединений – $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Содержание свободной воды не превышает 1 мас. %.

Ввиду наличия в составе фосфатов, цитратов натрия, устраняющих общую жесткость воды, сульфата натрия, повышающего ионную силу моющих растворов, или ацетата натрия, препятствующего изменению окраски тканей при их стирке, полученные солевые композиции представляют интерес как основа для мало- и бесфосфатных моющих средств.

Заключение. Совокупность и анализ экспериментальных данных позволили установить, что при «сухой» нейтрализации кислот карбонатом натрия при 2–4-кратном его избытке образуются соли кислот с числом молей кристаллизационной H_2O , равным 7, 8, 12 (для фосфатов натрия), 2 (для цитрата натрия) 3 (для ацетата натрия). Образование безводных солей в виде буркеита $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ и Na_2SO_4 характерно только для системы $Na_2CO_3 - H_2SO_4 - H_2O$. Трехосновная ортофосфорная кислота, в отличие от лимонной кислоты, образует как средние, так и кислые соли в зависимости от ее концентрации, что объясняется содержанием воды в системе $Na_2CO_3 - H_3PO_4 - H_2O$ и наличием OH^- -групп в результате гидролиза Na_2CO_3 .

Литература

1. Сумич А. И. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе $H_3PO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ // ЖПХ. 2015. Т. 88, вып. 5. С. 689–694.
2. Сумич А. И. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами // ЖПХ. 2015. Т. 88, вып. 12. С. 130–134.
3. Справочник химика: в 6 т. / редкол.: Б. П. Никольский (гл. ред.) [и др.]. Л.: Химия, 1965. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. 1008 с.

References

1. Sumich A. I. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in $H_3PO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ system // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015, vol. 88, issue 5, pp. 733–737. DOI: 10.1134/S1070427215050031.
2. Sumich A. I. Study of the composition and properties of products formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, issue 12, pp. 1923–1927. DOI: 10.1134/S10704272150120038.
3. *Spravochnik khimika: v 6 t.* [Reference Book of Chemist: in 6 vol.]. Ed. by B. P. Nikolskiy. Leningrad, Khimiya Publ., 1965, vol. 3: Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes. 1008 p.

Информация об авторах

Сумич Андрей Иванович – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: detergent@tut.by

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Information about the authors

Sumich Andrey Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Lecturer, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: detergent@tut.by

Yeshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Поступила 19.04.2018