УДК 546.185:[544.77.022.822+544.77.022.823]

А. И. Сумич, ассистент (БГТУ); **Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

СОСТАВ ФОСФАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЖИДКОГО СТЕКЛА С РАСТВОРАМИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследован химический и фазовый состав продуктов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с 20–80%-ной H_3PO_4. Показано, что продукты синтеза состоят из гидратированной кремнийсодержащей и фосфорсодержащей фаз. Кремнийсодержащая фаза представляет смесь рентгеноаморфного кремнегеля и силикатов натрия нестехиометрического состава, фосфорсодержащая фаза – гидрофосфат натрия состава $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Установлено, что данная кристаллическая фаза образуется независимо от способа смешения и концентрации кислоты. Высказано предположение, что причиной образования кислой соли ортофосфорной кислоты даже при большом избытке жидкого стекла является замещение протонов H^+ силанольных ≡Si–OH-групп кремниевых кислот на катионы Na^+ и образование силикатов натрия, которые играют роль соединительного мостика между соседними глобулами образующегося гидрогеля.

The chemical and phase composition of products formed by interaction of liquid glass with 20–80% H_3PO_4 is investigated. It is shown that the products of the synthesis include hydrated silicon and phosphorus containing phases. The silicon containing phase is a mixture of amorphous silica gel and nonstoichiometric sodium silicates. The phosphorus containing phase is sodium hydrophosphate $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. It is established that the crystalline phase is formed irrespective of a mixing method and acid concentration. It is suggested that the cause of formation of acid salt of phosphoric acid even at a large excess of water glass is replacement of protons H^+ of silanol ≡Si-OH-groups of silicic acid by cations of Na^+ and formation of sodium silicates which act as a connecting bridge between adjacent globules of the formed hydrogel.

Введение. В настоящее время во всем мире особую актуальность в области получения моющих средств приобретают методы, основанные на смешении химически активных по отношению друг к другу реагентов – нейтрализующих веществ с жидкими протонсодержащими реагентами [1–3]. Данные методы менее энергозатратны в отличие от способа, предусматривающего сушку суспензии моющего средства в кипящем слое, и позволяют на стадии смешения синтезировать необходимые компоненты моющих средств, в частности поверхностно-активные, комплексообразующие вещества. Это исключает необходимость ввода данных компонентов в состав моющих средств в виде индивидуальных соединений и позволяет снизить себестоимость продукта. В качестве нейтрализующих веществ применяют карбонаты и силикаты щелочных металлов, а протонсодержащих реагентов – органические и неорганические кислоты. Среди большого разнообразия данных реагентов особый интерес представляют жидкое стекло и ортофосфорная кислота, поскольку продукты их взаимодействия в сочетании с поверхностно-активными веществами, как отмечено в ряде работ [4–6], обладают высокой моющей способностью. Ввиду ограниченности данных по исследованию физико-химических превращений, протекающих при смешении данных реагентов, целью работы явилось исследование состава продуктов, в частности фосфатов натрия, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с раствором H_3PO_4.

Основная часть. В качестве исходных реагентов использовали термическую ортофосфорную кислоту и техническое жидкое стекло с молярным соотношением $SiO_2 : Na_2O$, равным 3 (массовое содержание SiO_2 – 31,1%, Na_2O – 10,6%, pH = 10). Продукты синтеза получали несколькими путями:

1) к жидкому стеклу при постоянном перемешивании приливали раствор ортофосфорной кислоты – прямое смешение;

2) к раствору ортофосфорной кислоты добавляли жидкое стекло – обратное смешение;

3) одновременно подавали реагенты в реакционный сосуд, контролируя при этом их расход.

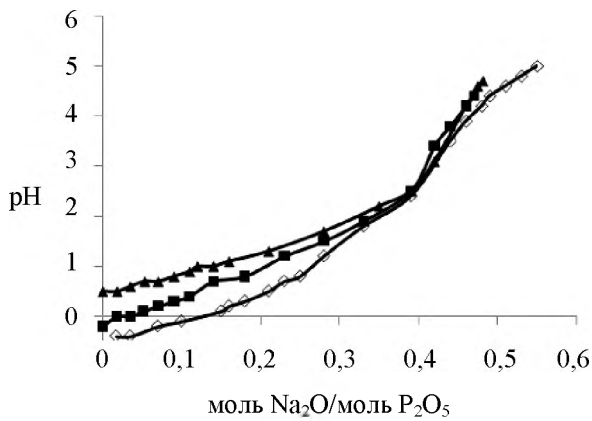
Изменение pH среды фиксировали с помощью pH-метра HANNA HI 221. Варьируемыми параметрами явились концентрация ортофосфорной кислоты и молярное соотношение между реагентами в пересчете на $Na_2O : P_2O_5$. Синтез осуществляли при комнатной температуре.

Состав продуктов отвердения рассчитывали на основании материального баланса процесса получения, фазовый состав идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

При смешении жидкого стекла с раствором ортофосфорной кислоты протекают фазовые и коллоидно-химические превращения, связанные с образованием пересыщенного раствора

фосфатов натрия и их кристаллизацией, полимеризацией кремниевых кислот, которая обусловливает появление золя и переход его в гель. Установлено, что в случае прямого смешения реагентов физико-химические превращения протекают при неизменном значении pH, равном 10,8–10,9. Это, вероятно, связано со способностью золя поликремниевых кислот образовывать буферные системы [7]. Отвердение и образование порошкообразных продуктов происходит при молярных соотношениях реагентов в пересчете на Na_2O : P_2O_5, составляющих (5–7) : 1, и содержании H_3PO_4 в растворе 20–80 мас. %.

При обратном смешении реагентов значение pH постепенно повышается до 3,0–3,5, после чего наблюдается скачок (рис. 1), который, возможно, связан с образованием однозамещенного фосфата натрия. При этом система коагулирует в гель. Порошкообразный продукт образуется в результате достижения молярного соотношения реагентов в пересчете на Na_2O : P_2O_5, равного (1,0–2,5) : 1,0.



◇ – 60% H_3PO_4; ■ – 40% H_3PO_4; ▲ – 20% H_3PO_4

Рис. 1. Зависимость значений pH среды от молярного соотношения Na_2O : P_2O_5 при обратном смешении

В случае одновременной подачи реагентов форма конечного продукта зависит от соотношения исходных реагентов, которое задается путем регулирования их расхода. Установлено, что образование золя, геля и отвердение системы происходит при молярных соотношениях Na_2O : P_2O_5, соответствующих как прямому, так и обратному смешению.

Продукты синтеза представляют собой влажный порошок брутто-формулы $xNa_2O \cdot P_2O_5 \cdot ySiO_2 \cdot nH_2O$, где x = 2,5–7,25, y = 7,5–21,7, n = 45,0–188,9 при прямом и x = 1,33–2,5, y = 4,0–7,5, n = 30,0–218,3 при обратном смешении. В состав этих продуктов входят гидратированные кремнийсодержащая и фосфорсодержащая фазы, соотношение между которыми зависит от условий получения. Гидратированной кремнийсодержащей фазой является рентгеноаморфный кремнегель, представляющий собой пористую матрицу с диаметром пор 15–75 мкм (рис. 2). Возможно также наличие некоторого количества силикатов натрия нестехиометрического состава, образующихся в результате неполного гидролиза жидкого стекла.

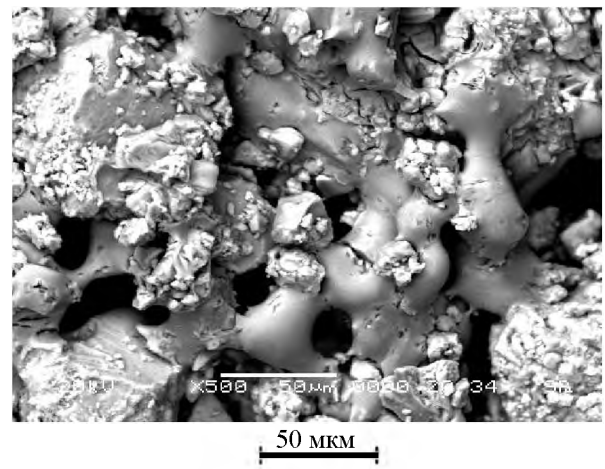
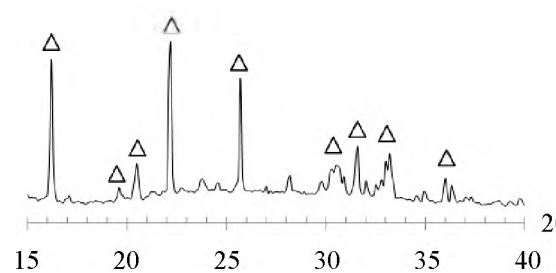


Рис. 2. Микрофотография порошкообразного продукта, полученного при взаимодействии H_3PO_4 с жидким стеклом

Установлено, что независимо от способа смешения и соотношения исходных реагентов образуется кислая соль ортофосфорной кислоты состава $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (рис. 3). Рентгенограммы продуктов отвердения, полученных как при молярном соотношении Na_2O : P_2O_5 = 3, так и при Na_2O : P_2O_5 = 6, идентичны. Как следует из электронно-микроскопических исследований (рис. 2), кристаллическая фаза додекагидрата гидрофосфата натрия формируется на пористой матрице кремнегеля в виде агрегатов частиц неправильной формы размером 20–50 мкм.



Δ – $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$

Рис. 3. Рентгенограмма продуктов отвердения, полученных при смешении жидкого стекла с H_3PO_4

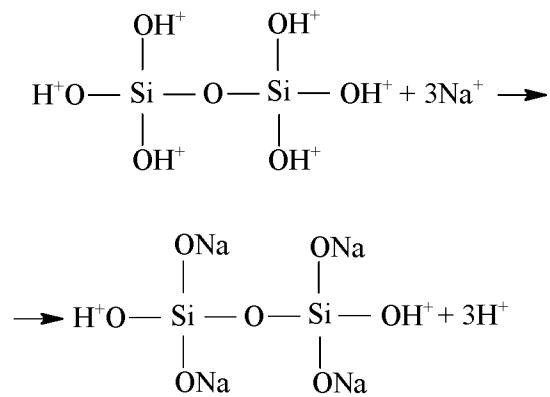
Особый интерес вызывает образование кислой соли ортофосфорной кислоты (гидрофосфата натрия) независимо от способа смешения и соотношений исходных реагентов.

Известно [8], что в системе Na_2O – P_2O_5 – H_2O возможно существование ряда фосфатов натрия следующего состава: Na_3PO_4, $Na_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$, Na_2HPO_4, $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 0{,}25NaOH \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, NaH_2PO_4, $Na_2HPO_4 \cdot 8H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot NaH_2PO_4$, $Na_2HPO_4 \cdot 2NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $NaH_5(PO_4)_2$. Как следует из фазовой диаграммы [8], кристаллизация соли с разной степенью замещенности протонов H^+ на Na^+ зависит от молярного соотношения $Na_2O : P_2O_5$, а число молей кристаллогидратной воды – от общего содержания воды в системе. Анализируя фазовые равновесия в данной системе, можно сделать вывод, что образование средней соли ортофосфорной кислоты возможно при молярных соотношениях $Na_2O : P_2O_5 \geq 2{,}5$, т. е. при большом избытке щелочи, когда равновесие

$$HPO_4^{2-} + OH^- \leftrightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$

смещено вправо. В связи с этим производство ортофосфата натрия осуществляют в две стадии: вначале ортофосфорную кислоту нейтрализуют карбонатом натрия до гидрофосфата натрия, после чего – раствором NaOH. При этом избыток щелочи составляет 10–12% [9].

В то же время, как показали результаты исследований продуктов отвердения, даже при соотношениях реагентов в пересчете на $Na_2O : P_2O_5$, равных 6–7, в системе жидкое стекло – H_3PO_4 – H_2O кристаллизуется двухзамещенная натриевая соль ортофосфорной кислоты. Объяснить данный факт можно исходя из вторичных коллоидно-химических превращений, протекающих при взаимодействии электролита (раствора фосфатов натрия) и полимеров, в частности димеров кремниевой кислоты. Согласно [10], жидкое стекло состоит из частичек золя поликремниевых кислот (трехмерные структуры), цепочек силиката натрия (одномерные структуры) и раствора щелочи NaOH. При добавлении раствора ортофосфорной кислоты к жидкому стеклу происходит нейтрализация NaOH с образованием соли соответствующей кислоты и образование олигомеров, в том числе и димеров кремниевой кислоты. Наряду с диссоциацией соли натрия отмечается неполная диссоциация кремниевой кислоты. В результате протекания ионного обмена протоны силанольных групп –Si≡O–H частично замещаются на катионы Na^+ по следующей схеме:



При этом образуется димер силиката натрия, который играет роль соединительного мостика между соседними глобулами формирующегося геля. Можно полагать, что чем больше соотношение жидкого стекла к ортофосфорной кислоте в системе, тем выше содержание образующихся силикатов натрия. Вследствие этого стехиометрическое соотношение между Na_2O и P_2O_5, необходимое для образования ортофосфата натрия, не достигается и в системе кристаллизуется гидрофосфат натрия. О протекании подобных явлений отмечено также в [11], однако авторы рассматривают уменьшение концентрации Na^+ в жидкой фазе с точки зрения сорбции их активным гидрогелем.

Образование кристаллогидрата гидрофосфата натрия с числом молей кристаллогидратной воды, равным 12, связано с высоким содержанием в системе воды. Как показали расчеты, представленные в таблице, продукты отвердения, полученные при смешении жидкого стекла с 50–80%-ным раствором H_3PO_4, содержат 55–60 мас. % воды, а при использовании более разбавленных растворов кислот (менее 50 мас. % H_3PO_4) – около 65–70 мас. %.

Содержание воды в продуктах взаимодействия жидкого стекла с H_3PO_4

Состав исходных реагентов, мас. %					Общее содержание воды* в продуктах отвердения, полученных при молярном соотношении $Na_2O : P_2O_5 = 3$, мас. %
ортофосфорная кислота		жидкое стекло			
содержание H_3PO_4 в растворе	общее содержание H_2O в растворе (в том числе химически связанной)	содержание			
		Na_2O	SiO_2	H_2O	
80	42,1 (22,1)	10,6	31,1	58,3	56,3
50	63,8 (13,8)				59,3
20	85,6 (5,6)				68,0

* Рассчитано на основе материального баланса смешения исходных реагентов.

Содержание кремнийсодержащей фазы и додекагидрата гидрофосфата натрия в порошкообразных продуктах зависит от способа смешения. Так, при прямом смешении массовая доля кремнийсодержащей фазы в пересчете на SiO_2 составляет 25–30 мас. %, а $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ – 10–35 мас. %, в то время как при обратной подаче реагентов – 15–25 мас. % SiO_2 и 20–55 мас. % $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Состав продуктов взаимодействия жидкого стекла и ортофосфорной кислоты, полученных при одновременном смешении, зависит от молярного соотношения $Na_2O : P_2O_5$, задаваемого расходом реагентов. Это позволяет регулировать соотношение между кремнийсодержащей фазой и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ в широких пределах.

Заключение.

1. Исследованы физико-химические и коллоидные превращения, протекающие при взаимодействии жидкого стекла с 20–80%-ной H_3PO_4. Установлены области молярных соотношений $Na_2O : P_2O_5$, при которых происходит полное отвердение системы.

2. Показано, что продукты отвердения представляют собой рассыпчатый порошок, состоящий из пористой матрицы кремнегеля с диаметром пор 15–75 мкм, на поверхности которой расположены агрегаты частиц неправильной формы размером 20–50 мкм кристаллогидрата гидрофосфата натрия состава $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

3. Установлено, что образование двухзамещенной соли ортофосфорной кислоты независимо от способа смешения реагентов происходит в результате того, что молярное соотношение $Na_2O : P_2O_5$ в жидкой фазе, соответствующее образованию средней соли, не достигается. Это обусловлено замещением протонов H^+ силанольных ≡Si–OH-групп кремниевых кислот на катионы Na^+ и образованием силикатов натрия, которые играют роль соединительного мостика между соседними глобулами образующегося гидрогеля.

Литература

1. Verfahren zur Herstellung von Wash- oder Reinigungsmitteln: DE 102005005499 Deutschland, C 11 D 11/00 / A. Rene-Andres, S. Claudio, P. Fulvio, R. Wilfried, A. Frosinone, B. Luca, D. Stefano, P. Vittorio, P. Ferentino; Henkel KGaA; заявл. 04.02.2005; опубл. 17.08.2006.

2. Detergent builder composition: US 20020155982 USA, C 11 D 3/02 / H. Bauer, J. Holz, G. Schimmel; Clariant GmbH; заявл. 14.11.2000; опубл. 24.10.2002.

3. Particulate laundry detergent compositions containing nonionic surfactant granules: US 6262010 C 11 D 17/00 / W. Emery, T. Instone, R. Kohlus, J. Langeveld, S. Liem; Unilever Home & Personal Care USA; заявл. 20.11.1999, опубл. 17.07.2001.

4. Моющее и чистящее средство: пат. 11807 Респ. Беларусь, МПК(2006) С 11D 7/02 / Л. С. Ещенко, Г. М. Жук, А. И. Сумич; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20070987; заявл. 02.08.2007; опубл. 28.01.2009.

5. 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. – 2006. – Вып. 6. – С. 76.

6. 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, 18 апр. 2006 г.: в 2 кн. – Тула, 2006. – Кн. 2. – С. 26–28.

7. Айлер, Р. К. Химия кремнезема. В 2 ч. Ч. 1. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия / Р. К. Айлер; пер. с англ. Л. Т. Журавлева; под ред. В. П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

8. Wendrow, B. The alkali orthophosphates. Phase equilibria in aqueous solutions / B. Wendrow, K. A. Kobe // Chemical Reviews. – 1954. – N 6. – P. 891–924.

9. Никандров, М. И. Разработка технологии концентрированных динатрий- и тринатрийфосфатов: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.17.01 / М. И. Никандров; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2005. – 16 с.

10. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г. Д. Чукин. – М.: Типография Паладин: ООО «Принта», 2005. – 172 с.

11. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / под ред. Б. Н. Ласкорина. – М.: Атомиздат, 1977. – 302 с.

Поступила 27.02.2013