

АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ГЮНАЦИЯН Аничка Павловна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ,
ФОСФАТОВ И ТРИПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ СОСТАВОВ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 1980

АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ГЮНЦЯН Аничка Павловна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ,
ФОСФАТОВ И ТРИПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ СОСТАВОВ МОЩНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 1980

Работа выполнена в лаборатории физико-химического анализа Института общей и неорганической химии АН Армянской ССР.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В.Г.Шевчук
кандидат химических наук К.Г.Кравчук

Ведущее предприятие: Институт физической и неорганической химии АН Азербайджанской ССР.

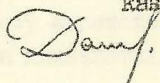
Автореферат разослан " 25 " февраля 1980 г.

Защита диссертации состоится " 27 " марта 1980 г.
в 10 часов на заседании специализированного Совета К.002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ при ордена Ленина Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук


В.П. ДАНИЛОВ

Актуальность проблемы. В настоящее время синтетические мощные средства находят применение не только в быту, но и в ряде областей народного хозяйства, таких как сельское хозяйство, легкая и пищевая промышленность и т.д. В связи с этим, требования к производству и составу синтетических мощных средств из года в год расширяются.

В связи с тем, что щелочно-кремнеземистые растворы, полученные комплексной переработкой горных пород типа нефелиновых сиенитов, содержат компоненты мощных средств, имелись все основания расширить области их применения в различных мощных композициях при введении добавок типа орто- или триполифосфата натрия и калия.

Для разработки новых составов эффективных жидких и твердых мощных композиций на основе щелочно-кремнеземистых растворов необходимо физико-химическое исследование систем, включающих компоненты этих растворов. Такое исследование, проведенное в полном концентрационном интервале, позволяет установить взаимную растворимость компонентов, условия образования новых фаз и изучить их свойства.

В данной работе приводятся результаты исследования фазовых равновесий в водно-солевых системах, содержащих силикаты, карбонаты, гидроксиды, фосфаты натрия, силикаты и триполифосфаты натрия и калия.

Целью данной работы являлось:

1. Изучение растворимости и состава твердых фаз в системах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C.

2. Изучение взаимодействия компонентов в четверной взаимной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C.

3. Разработка составов новых мощных композиций на основе щелочно-кремнеземистых растворов и применение их в различных областях народного хозяйства.

Научная новизна. Впервые методами физико-химического анализа изучена растворимость в двух простых четверных системах, содержащих силикаты, фосфаты, гидроксиды и карбонаты натрия и в одной четверной взаимной системе, содержащей силикаты и триполифосфаты натрия и калия.

Различными физико-химическими методами /кристаллооптическим, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопическим/ исследованы образующиеся в системах твердые фазы.

Впервые выделены твердые растворы на основе двенадцативодного ортофосфата натрия с высоким содержанием гидроксидов натрия / до 20% /.

Выявлены условия выделения порошкообразных моющих композиций на основе твердых растворов.

Впервые установлена область существования силикатно-полифосфатных растворов, не обнаруживающих точки насыщения, пригодных для использования в качестве жидких моющих средств.

Практическое значение работы. Результаты исследования простых четверных систем, содержащих силикаты, фосфаты, гидроксиды и карбонаты натрия использованы для разработки оптимальных составов порошкообразных моющих средств.

Некристаллизующиеся растворы, область существования которых определена при изучении четверной водной взаимной системы из метасиликатов и триполифосфатов натрия и калия, нашли практическое применение как жидкие моющие средства. Они внедрены в ряде объединений "Армсельхозтехника" для очистки сильно загрязненных сельскохозяйственных машин и в "Армторгмонтаж" для очистки внутренних и наружных агрегатов холодильных установок.

С положительным результатом проведены испытания новых моющих средств на Чаренцаванском инструментальном заводе, где растворы использованы для обезжиривания различных деталей перед гальванопокрытием.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в Армянском химическом журнале и получено одно авторское свидетельство.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научных конференциях ИОНХ АН Арм.ССР, на VII и VIII республиканских совещаниях по неорганической химии в 1978 и 1979гг. /г.Ереван/, на заседании кафедры неорганической химии Ереванского Госуниверситета /1979г./ и на коллоквиуме лаборатории химии и технологии природных солей ИОНХ АН СССР имени Н.С.Курнакова /1979г./

Объем работы. Диссертационная работа объемом 148 страниц машинописного текста состоит из введения, шести глав, выводов и приложений, включает 44 рисунка, 28 таблиц. Список литературы содержит 175 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Глава первая. Литературный обзор посвящен обсуждению данных о растворимости и составе твердых фаз в двойных и тройных системах, содержащих силикаты, фосфаты, карбонаты, гидроксиды натрия и силикаты и триполифосфаты натрия и калия. Рассматривались также свойства и области применения силикатов и фосфатов натрия и калия.

Вторая глава. Методы исследования и исходные вещества. Основным методом исследования являлся метод растворимости. Состав твердых фаз устанавливали методом "остатков" при совместном рассмотрении солевой и водной проекций диаграмм растворимости. Для идентификации твердых фаз применялись методы: кристаллооптический, термического анализа, рентгенографический, ИК спектроскопия.

Кристаллооптическое исследование образцов проводили иммерсионным методом с помощью микроскопа МИН-8. Микрофотографии кристаллов получили в иммерсионной жидкости, применяя универсальную микрофотонасадку МФН-1. Потери веса, тепловые эффекты образцов изучали как на пирометре Н.С. Курнакова типа ФПК-55, так и на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-1,5, на медном излучении, ИК спектры поглощения записывали на спектрометрах ИКС-14 и УР-20 в области частот $700-4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием методики растирания порошков в вазелиновом масле.

В третьей главе представлены результаты исследования растворимости и состава твердых фаз в четверных системах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и тройных системах при 0 и 20°C .

Система $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ изучена Уэндро и Кобе,

но в ограниченном диапазоне концентраций / отсутствуют данные о растворимости при больших содержаниях гидроксида натрия в растворе/.

Изотерма растворимости /рис. I/ содержит три ветви кристаллизации: двенадцативодного ортофосфата натрия, гидрата гидроксида натрия / $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 0° , $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 20° / и твердых растворов, образованных между ними. Методом рентгенографического анализа показано, что твердые растворы образованы на основе двенадцативодного ортофосфата натрия, так как различные образцы твердых растворов имеют аналогичные дифрактограммы, которые отличаются друг от друга лишь незначительным смещением дифракционных максимумов в сторону больших углов. Определенные в работе параметры решетки твердого раствора близки к параметрам гексагональной элементарной ячейки двенадцативодного ортофосфата натрия, для которого $a=11,9\text{Å}$, $c=12,69\text{Å}$.

Твердые растворы имеют показатели преломления от 1,450 до 1,458.

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ изучена Беккером и Жюем от -10 до 90°C . При 0 и 20° ими не ограничена область кристаллизации гидроксида натрия. Изотерма растворимости состоит из трех ветвей кристаллизации, две крайние ветви отвечают исходным компонентам, а средняя ветвь инконгруэнтно растворимому гидрату кислого ортосиликата натрия. С повышением температуры область существования пятиводного ортосиликата натрия смещается в область растворов с высоким содержанием гидроксида натрия, при этом количество кремния в растворе остается неизменным.

В литературе имеются подробные данные о физико-химических свойствах как исходных компонентов, так и ортосиликата натрия. Поэтому для идентификации твердых фаз мы пользовались только методом "остатков" Скрейнемаккера и кристалло-оптическим исследованием.

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ исследована Г.Г.Бабяном с сотрудниками при 0 и 25°C . Нами установлено, что при 20° не наблюдается взаимодействие между исходными ком-

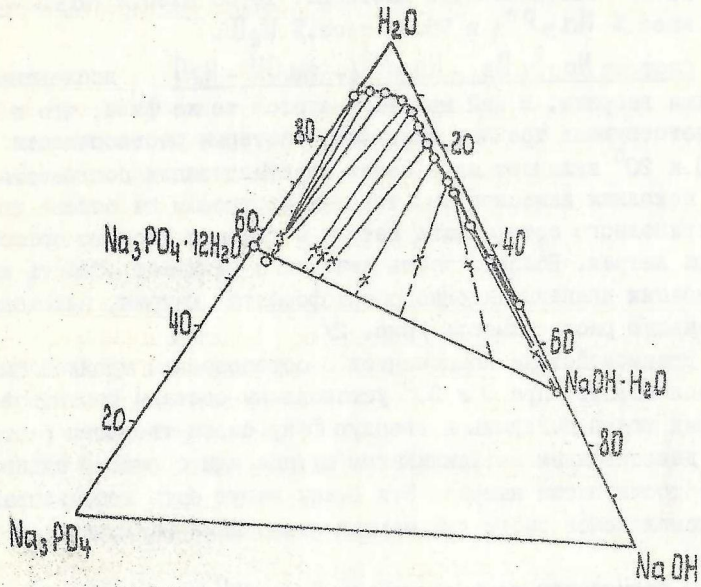


Рис. I. Изотерма 20° растворимости системы $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$.

понентами. Изотерма растворимости содержит две ветви кристаллизации: двенадцативодного ортофосфата натрия и девятиводного метасиликата натрия.

Состав эвтонического раствора: 16,80 масс.% Na_2SiO_3 , 4,75 масс.% Na_3PO_4 и 78,45 масс.% H_2O .

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ исследована нами впервые. В ней кристаллизуются те же фазы, что и в соответствующих тройных системах. Изотермы растворимости при 0 и 20° включают пять полей кристаллизации соответствующих исходным компонентам, твердым растворам на основе двенадцативодного ортофосфата натрия и гидрату кислого ортосиликата натрия. Большую часть диаграммы занимает область кристаллизации двенадцативодного ортофосфата натрия, имеющего наименьшую растворимость /рис. 2/.

Взаимодействие компонентов с образованием тройной фазы не наблюдалось. При 0 и 20° установлены составы растворов, из которых можно выделить в твердую фазу смеси твердого раствора с девятиводным метасиликатом натрия или с кислым пятиводным ортосиликатом натрия. Эти смеси могут быть использованы как комплексное сырье для моющих композиций различного назначения.

С повышением температуры от 0 до 20° на диаграмме увеличиваются поля кристаллизации всех солей /особенно гидроксида натрия/, в связи с чем расширяется концентрационный предел существования этих смесей. Однако, получить смеси с высоким содержанием метасиликата натрия нам не удалось, так как при высоких концентрациях гидроксида натрия в растворах проявляется склонность их к пересыщению, в связи с чем затрудняется кристаллизация метасиликата натрия.

Все твердые фазы были выделены и идентифицированы.

Система $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована Кобе и Лайпером при 25°. При 0 и 20°С система простая эвтоническая. Изотерма растворимости состоит из двух ветвей кристаллизации: ветви двенадцативодного ортофосфата натрия и десятиводного карбоната натрия, которые пересекаются в эвтонической точке. Состав эвтонического раствора при обеих температурах

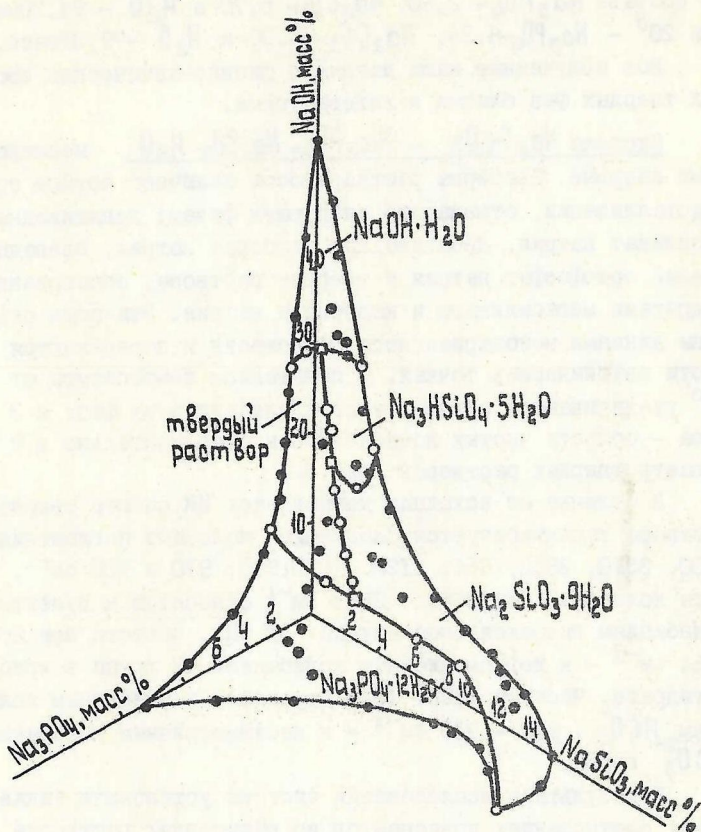


Рис. 2. Изотерма 20° растворимости системы
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

- составы растворов, насыщенных одной твердой фазой,
- составы растворов, насыщенных двумя твердыми фазами,
- составы растворов, насыщенных тремя твердыми фазами.

установили графически - экстраполяцией ветвей кристаллизации исходных компонентов. При 0° эвтонический раствор имеет состав: Na_3PO_4 - 2,60, Na_2CO_3 - 5,70 и H_2O - 91,70 масс.%, при 20° - Na_3PO_4 - 6,35, Na_2CO_3 - 14,30 и H_2O - 79,35 масс.%.
Все полученные нами данные о физико-химических свойствах твердых фаз близки к литературным.

Система Na_2SiO_3 - Na_3PO_4 - Na_2CO_3 - H_2O исследована нами впервые. Изотерма растворимости включает четыре поля кристаллизации, отвечающие следующим фазам: девятиводный метасиликат натрия, десятиводный карбонат натрия, двенадцативодный ортофосфат натрия и твердые растворы, образованные гидратами метасиликата и карбоната натрия. Эти поля ограничены линиями моновариантного равновесия и пересекаются в шести эвтонических точках. С повышением температуры от 0 до 20° увеличиваются области кристаллизации всех фаз: в 3 - 4 раза - области чистых компонентов и приблизительно в 8 раз область твердых растворов /рис.3/.

В отличие от исходных компонентов ИК спектр твердого раствора характеризуется следующими полосами поглощения: 3600, 3310, 2856, 1654, 1120, 1020, 980, 910 и 730 см^{-1} . Частоты колебаний при 3600 - 2865 см^{-1} относятся к валентным колебаниям гидроксильной группы V OH , частоты при 2646 - 1654 см^{-1} - к деформационным колебаниям OH групп в кристаллогидрате. Частоты 1120, 1020 относятся к валентным колебаниям C O_3^{2-} , 910 - 730 см^{-1} - к несимметричным колебаниям C O_3^{2-} групп.

В результате исследования системы установили также при каких соотношениях компонентов из насыщенных растворов кристаллизуются твердые фазы, содержащие одновременно ионы Si O_3^{2-} , C O_3^{2-} , и P O_4^{3-} .

Эти фазы представляют собой смеси твердого раствора, образованного гидратами метасиликата и карбоната натрия, и ортофосфата натрия. Эти смеси насыщают растворы, изображенные точки которых лежат на линии моновариантного равновесия ортофосфата и твердого раствора. Все эти составы могут служить комплексными составляющими мощных композиций.

Четвертая глава. В данной главе рассматривается вза-

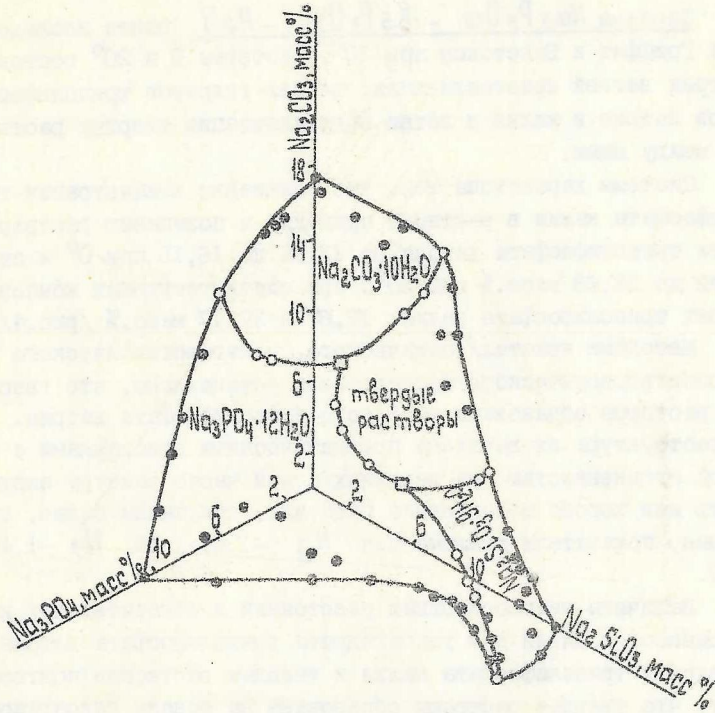


Рис. 3. Изотерма 20° растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

- составы растворов, насыщенных одной твердой фазой,
- ⊙ составы растворов, насыщенных двумя твердыми фазами,
- составы растворов, насыщенных тремя твердыми фазами.

имодействие компонентов в трех тройных системах и в одной четверной взаимной системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, H_2O :

Система $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ ранее исследована Гриффит и Бакстоном при 30° . Изотермы 0 и 20° состоят из трех ветвей кристаллизации: ветвей гидратов триполифосфатов натрия и калия и ветви кристаллизации твердых растворов между ними.

Система характерна тем, что повышение концентрации триполифосфата калия в растворе приводит к повышению растворимости триполифосфата натрия от 13,98 до 16,15 при 0° и от 12,92 до 28,63 масс.% при 20°C при соответствующих концентрациях триполифосфата калия: 17,67 и 22,17 масс.% /рис.4/.

Методами кристаллооптического, рентгенографического и ИК спектроскопического исследования установлено, что твердые растворы образованы на основе триполифосфата натрия. Микроструктура их выражена призматическими кристаллами с хорошей ограниченностью, на вершинах призм часто заметна округлость или хорошо оформленная пирамида, кристаллы белые, прозрачные, показатели преломления $N_g - 1,46 - 1,48$, $N_p - 1,45 - 1,47$.

Величины межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий для гексагидрата триполифосфата натрия, дигидрата триполифосфата калия и твердых растворов подтверждают, что твердые растворы образованы на основе гексагидрата триполифосфата натрия.

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ исследована М.Г. Манвеляном с сотрудниками при 25° и Гриффит и Бакстоном при 30°C . Нами установлено, что в системе при 0 и 20°C не наблюдается образование ни двойных солей, ни твердых растворов, в ней кристаллизуются гидраты метасиликата и триполифосфата натрия. Состав эвтонического раствора: при 0° : 5,03 масс.% Na_2SiO_3 , 13,10 масс.% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и H_2O 81,87 масс.%, при 20° : 15,50 масс.% Na_2SiO_3 , 4,03 масс.% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и H_2O 80,47 масс.%.

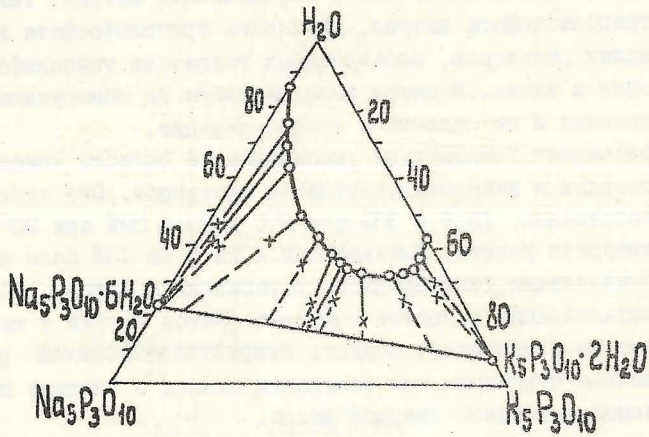


Рис. 4. Изотерма 20° растворимости
системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -
 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ - H_2O .

Система $K_2SiO_3 - K_5P_3O_{10} - H_2O$ исследована нами впервые. В системе кристаллизуется только дигидрат триполифосфата калия, растворимость которого с увеличением концентрации метасиликата калия понижается при 0° от 44,80 до 28,16 масс.%, при 20° от 57,31 до 39,89 масс.%.

Система $10Na^+, 10K^+, 5SiO_3^{2-}, 2P_3O_{10}^{5-}, + H_2O$ исследована нами впервые. На рис. 5 представлена солевая и водная проекции системы, построенные по методу Иенке.

Пограничными линиями диаграмма растворимости системы разбивается на пять полей, четыре из которых являются полями кристаллизации: девятиводного метасиликата натрия, гексагидрата триполифосфата натрия, дигидрата триполифосфата калия и твердых растворов, образованных гидратами триполифосфатов натрия и калия. В пятом поле растворы не обнаруживают точки насыщения и не склонны к кристаллизации.

С повышением температуры увеличивается область кристаллизации твердых и некристаллизующихся растворов. Они занимают, соответственно, 13,8 и 33% при $0^\circ C$ и 23 и 39% при $20^\circ C$ площади квадрата Иенке. Уменьшается с 29,5 до 15% доля площади кристаллизации девятиводного метасиликата натрия. Области кристаллизации гидратов триполифосфатов натрия и калия существенно не изменяются. Область некристаллизующихся растворов ограничена пунктиром, на основании данных о составе растворов, насыщенных одной твердой фазой.

Твердые растворы, образованные взаимодействием гидратов триполифосфатов натрия и калия из концентрированных растворов силикатов выделяются в виде хорошо образованных, но мелких кристаллов.

Надо отметить, что некоторые растворы, содержащие большие количества метасиликата и триполифосфата калия обладают большой вязкостью, в этой области осадки с трудом отделялись от маточного раствора, поэтому определение состава твердых фаз и их исследование осложнилось.

В системе примерно одну треть квадрата изотермы растворимости 0 и 20° занимает область некристаллизующихся растворов, составы которых с добавлением различных активизирующих

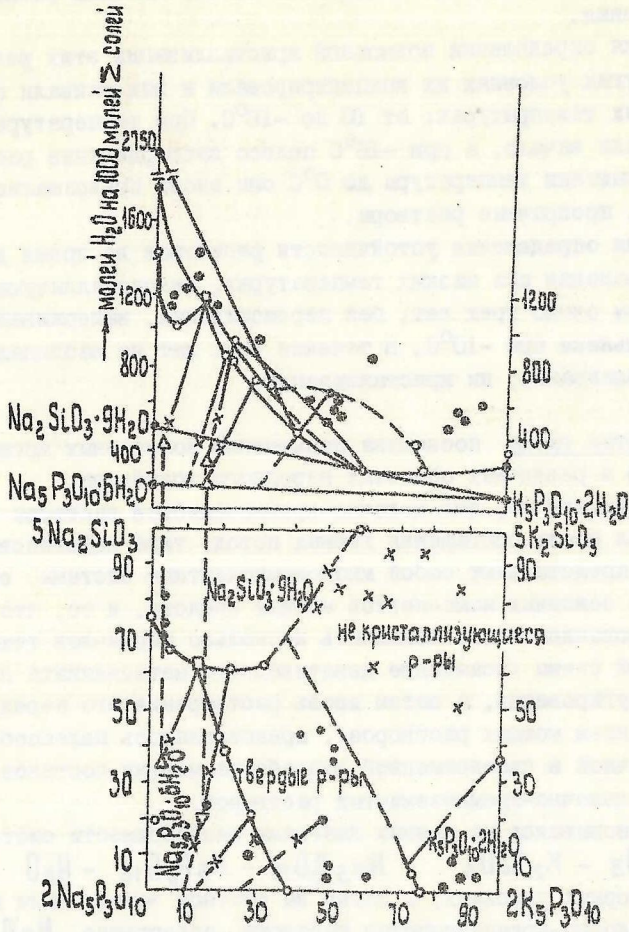


Рис. 5. Изотерма 20° растворимости системы $Na_2SiO_3 - K_2SiO_3 - Na_5P_3O_{10} - K_5P_3O_{10} - H_2O$

- составы растворов, насыщенных одной твердой фазой,
- ⊙ составы растворов, насыщенных двумя твердыми фазами,
- составы растворов, насыщенных тремя твердыми фазами,
- △ составы твердых фаз.

веществ могут явиться жидкими моющими средствами различного назначения.

Для определения возможной кристаллизации этих растворов при других условиях их концентрировали и выдерживали при пониженных температурах: от 10 до -16°C . При температуре -10°C наблюдали начало, а при -16°C полное затвердевание растворов. При повышении температуры до 0°C они вновь превращались в жидкие, прозрачные растворы.

Для определения устойчивости растворов во время длительного хранения при низких температурах, некристаллизующиеся растворы около трех лет, без перемешивания, выдерживали в холодильнике при -10°C . В течение трех лет не наблюдалось ни расслаивание, ни кристаллизация.

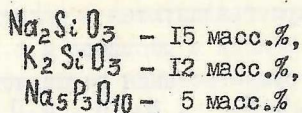
Пятая глава посвящена применению полученных моющих средств в различных областях народного хозяйства.

Учитывая то, что щелочно-кремнеземистые растворы получаемые после обогащения горных пород, типа нефелиновых сиенитов, представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из основных компонентов моющих средств, и то, что с их использованием можно исключить несколько переделов технологической схемы /осаждение девятиводного метасиликата натрия, центрифугирование, а затем вновь растворение его перед приготовлением моющих растворов/, представлялось целесообразной, экономичной и своевременной разработка моющих составов на основе щелочно-кремнеземистых растворов.

Основываясь на данных диаграмм растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$, в лабораторных условиях, а затем на опытном заводе были получены щелочно-кремнеземистые растворы, содержащие $\text{NaOH} - 260$ г/л, $\text{KOH} - 210$ г/л и $\text{SiO}_2 - 306$ г/л. Скорректировав этот раствор триполифосфатами натрия и калия в аппарате смесителе получили растворы состава:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 10 - 20$	масс.%,	
$\text{K}_2\text{SiO}_3 - 10 - 20$	масс.%,	
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - 3 - 10$	масс.%,	или
$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - 3 - 10$	масс.%,	

В указанных пределах концентраций компонентов, был получен ряд составов, рекомендованных некоторым предприятиям в качестве жидкого моющего. Так, раствор, содержащий:

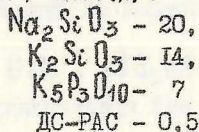


с добавлением активирующего вещества /пенообразователя/ ДС-РАС / алкиларилсульфонат натрия/ - 1% был предложен в объединениях Армсельхозтехники для очистки загрязнений горючим, минеральными маслами, нагаро-лакообразований тракторов, комбайнов, двигателей внутреннего сгорания, кривошипно-шатунного механизма, топливной аппаратуры и других загрязненных металлических деталей.

Испытание показало, что предлагаемый раствор имеет ряд преимуществ перед ранее используемым моющим порошком "МЛ-51" и каустической содой, как во времени мойки, так и в концентрационном отношении. При мойке деталей каустической содой низка эффективность мойки из-за невысокой эмульгирующей способности, в связи с чем отмытые загрязнения, отделяясь от раствора, снова осаждаются на деталях, вызывая при этом коррозию металла. Кроме того затрудняется окраска деталей.

Указанный состав нового жидкого моющего средства введен также в Армторгмонтаже для очистки наружных и внутренних поверхностей холодильных агрегатов и статоров двигателей.

Раствор состава / масс. %/:



был использован на Чаренцаванском инструментальном заводе для обезжиривания различных деталей перед гальванопокрытием. При использовании жидкого моющего удалось полностью удалить масляную пленку деталей, чего не удавалось достигнуть при обезжиривании ранее применяемыми методами.

Шестая глава посвящена обсуждению результатов.

В результате исследования системы $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C установили взаимодействие между гидратами ортофосфата и гидроксида натрия с образованием твердых растворов на основе двенадцативодного ортофосфата натрия. Твердые растворы кристаллизуются в довольно широком интервале концентраций щелочи в растворе и с повышением температуры область их существования расширяется.

В системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ образуется соединение: инконгруентно растворимый кислый пятиводный ортосиликат натрия. $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. С повышением температуры концентрационный интервал его кристаллизации смещается в область более концентрированных растворов.

В системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ не наблюдается образование ни двойных солей, ни твердых растворов. Повышение растворимости указывает на образование в растворе комплексов и на возможность при дальнейшем повышении температуры кристаллизации новой фазы.

В четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются те же фазы, что и в тройных системах, составляющих четверную. Предположение, что введение гидроксида натрия в раствор, насыщенный ортофосфатом и метасиликатом натрия, может привести к образованию новой фазы между тремя компонентами, не подтвердилось. В системе при этом кристаллизуются твердые фазы, которые представляют смеси твердого раствора на основе двенадцативодного ортофосфата натрия с девятиводным метасиликатом натрия или с кислым ортосиликатом натрия. Эти смеси лежат на линии моновариантного равновесия указанных соединений и с повышением температуры концентрационный предел их существования расширяется.

В системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ не наблюдается образование новых фаз, в ней кристаллизуются гидраты ортофосфата и карбоната натрия.

В системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ /Систему исследовали М.Г.Манвелян, Г.Г.Бабаян и др./ установлено не толь-

ко понижение растворимости метасиликата натрия в растворе карбоната натрия, но и взаимодействие с образованием твердых растворов на основе карбоната натрия.

В четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20° имеются четыре поля кристаллизации, соответствующие компонентам и твердому раствору на основе карбоната натрия. С повышением температуры увеличиваются области кристаллизации всех соединений, особенно область кристаллизации твердых растворов, которая возрастает почти в 8 раз.

При этом, хотя как и в щелочной системе мы не обнаружили новую фазу, включающую три исходных компонента, однако имеются смеси твердых фаз, содержащие различные количества двенадцативодного ортофосфата натрия и твердого раствора.

Все эти смеси, полученные при исследовании вышеуказанных четверных систем, могут служить комплексным сырьем мощных композиций взамен каустической соды и состава "Тракторин".

Особенностью изотерм растворимости системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20° является тот факт, что повышение концентрации триполифосфата калия в растворе приводит к повышению растворимости шестиводного триполифосфата натрия. При этом происходит образование в растворе комплексов, которое в результате приводит к выделению новой твердой фазы - твердых растворов / I тип Розебома/. При этом начинает проявляться высаливающее действие одноименного иона и содержание полифосфата натрия в растворе понижается.

В системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ не наблюдается взаимодействие компонентов - кристаллизуются только гидраты метасиликата натрия и триполифосфата натрия.

Интересным является тот факт, что под влиянием повышения температуры изменяется относительная протяженность ветвей кристаллизации фаз и эвтоника смещается в область растворов, богатых силикатом натрия. Отношение Na_2SiO_3 :

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в эвтоническом растворе изменяется от 0,38 при 0° до 3,85 при 20°С.

В связи с тем, что в системе $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ растворимость метасиликата калия остается высокой,

имеется большая область некристаллизующихся растворов. В системе кристаллизуется только дигидрат триполифосфата калия, содержание которого в растворах метасиликата калия с ростом его концентрации понижается.

В результате исследования четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ установили наличие четырех полей кристаллизации, три из которых являются полями существования исходных компонентов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и четвертое - поле твердых растворов, образованных гидратами триполифосфатов натрия и калия.

Система характерна тем, что с повышением температуры от 0 до 20°C увеличивается растворимость девятиводного метасиликата натрия, в связи с чем уменьшается область его существования, а области гидратов триполифосфатов натрия и калия особенному изменению не подвергаются. Повышение температуры благоприятствует кристаллизации твердых растворов, область существования которых /рассчитанная по солевой проекции/ увеличивается /приблизительно на 65%/.

Интересной и важной особенностью системы является наличие в ней растворов, которые не склонны к кристаллизации. При 0°C они составляют почти 33,0%, а при 20°C почти 39,0% площади солевой проекции. При концентрировании этих растворов на 20% /по объему/ точка насыщения обнаружена не была. Это объясняется тем, что растворы обладают высокой вязкостью, частицы растворенного вещества находятся между собой в тесном контакте в связи с чем затрудняется рост центров кристаллизации.

Существование некристаллизующихся растворов, содержащих полифосфаты и силикаты натрия и калия и ограничение концентрационного интервала их существования являлось предпосылкой для использования этих растворов в качестве жидких моющих средств.

По данным лабораторных исследований, на основе щелочно-кремнеземистых растворов составлен ряд рецептов новых жидких моющих композиций, которые производятся на опптном

заводе Института общей и неорганической химии АН Арм.ССР и с июня 1973 года Эчмиадзинское и Арташатское объединения Армсельхозтехники пользуются жидким моющим средством для очистки сильно загрязненных сельскохозяйственных машин и в Армторгмонтаже для очистки наружных и внутренних поверхностей холодильных агрегатов. Другой состав был использован на Чарецаванском инструментальном заводе для обезжиривания различных деталей перед гальванопокрытием.

Преимущество новых жидких моющих композиций по сравнению с другими моющими агентами заключается в следующем:

а/ технология производства жидких моющих средств исключает необходимость механического смешивания сухих составляющих компонентов и дальнейшее растворение их порошкообразной смеси в воде перед употреблением, вызывающее большое пылевыведение, и, тем самым, ухудшающее условия труда рабочих,

б/ сокращается время очистки за счет исключения процесса образования фосфатного покрытия перед очисткой,

в/ новое жидкое моющее средство удаляет механические загрязнения, взаимодействуя с металлом, полностью очищает его и, пассивируя поверхность металла, образует устойчивую защитную поверхностную пленку. Детали после очистки хорошо покрываются краской и полностью сохраняют в дальнейшем механическую прочность этой окраски. Новым раствором можно очистить дюралюминиевые детали, что не разрешается в случае применения растворов каустика.

Кроме того, предлагаемые жидкие моющие композиции дешевле, чем применяемые в настоящее время.

Тонна жидкого моющего средства оценена в 100 руб., в то время как стоимость тонны метасиликата калия приблизительно 200 руб., а твердых моющих ("Тракторин", "МЛ-51") - 300 - 350 руб.

Арташатское райобъединение в год обычно расходует

5 - 6 тонн мощного средства "МЛ-5Г", а жидкого мощного только 3 тонны.

Способ получения жидких мощных прост и дешев, так как не требуется отдельного производства метасиликата натрия и калия. Использование этого способа позволяет исключить из технологического цикла комплексной переработки нефелиновых сиенитов ряд процессов: кристаллизация, центрифугирование и т.д.

В В В О Д Н:

1. Изучены при 0 и 20°C растворимость и твердые фазы в семи тройных системах: $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$; и в трех четверных системах: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$.

Твердые фазы идентифицированы методами физико-химического анализа: рентгенографическим, кристаллооптическим, термическим и ИК спектроскопии.

2. В системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C впервые ограничена увеличивающаяся с ростом температуры область существования твердых растворов на основе двенадцативодного ортофосфата натрия с высоким содержанием /до 20%/ и проведено их рентгенографическое и термографическое исследование.

3. В системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ установлены концентрационные пределы кристаллизации двойной соли - кислого пятиводного ортосиликата натрия, индивидуальность которой подтверждена методом "остатков" Скрейнемаккера, дана ее кристаллооптическая характеристика.

4. В системах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ не наблюдается образование ни двойных солей, ни твердых растворов. Все три системы характеризуются двумя ветвями кристаллизации исходных компонентов.

5. В системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ определен концентрационный интервал кристаллизации твердых растворов на основе гексагидрата триполифосфата натрия и установлено, что с повышением температуры увеличиваются области кристаллизации гексагидрата триполифосфата натрия и твердых растворов.

6. В исследованном температурном интервале в системе $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ имеется большая область некристаллизующихся растворов, в твердую фазу выделяется только дигидрат триполифосфата калия, растворимость которого в силикатных растворах понижается по мере увеличения концентрации силиката калия.

7. Впервые исследованы четверные системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и установлено, что в температурном интервале $0-20^\circ\text{C}$ в системах кристаллизуются те же фазы, что и в соответствующих тройных системах. В обеих системах большую часть кристаллизационного объема занимает область двенадцативодного ортофосфата натрия, имеющего наименьшую растворимость. С повышением температуры увеличиваются области кристаллизации всех фаз.

Показано, что твердые фазы, содержащие все компоненты системы могут быть получены при совместной кристаллизации: а/ твердого раствора на основе двенадцативодного ортофосфата натрия и девятиводного метасиликата или кислого пятиводного ортосиликата натрия, б/ двенадцативодного ортофосфата натрия и твердого раствора на основе карбоната натрия. Эти смеси можно использовать в качестве комплексного сырья для приготовления порошкообразных моющих средств, обладающих целым рядом преимуществ по сравнению с используемым в настоящее время средством "Тракторин".

8. Впервые исследованием четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ установлено, что помимо областей кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов /на основе триполифосфата натрия/ в системе имеется область

некристаллизующихся составов, содержащих все компоненты.

9. На основе некристаллизующихся составов взаимной системы с добавлением активизирующего вещества арилалкилсульфоната натрия /ДС-РАС/ были разработаны мощные композиции, стабильные в температурном интервале от 20 до -10°C .

Эти композиции / авторское свидетельство № 491620 от 22.VII.1975г./ прошли испытания в объединениях "Армсельхозтехника" и "Армторгмонтаж" и с июня 1973г. внедрены в производство для очистки сильно загрязненных сельскохозяйственных машин и тракторов, что подтверждено актами испытаний и внедрения.

Материалы диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. М.Г.Манвелян, В.Д.Галстян, Э.А.Саямян, Э.Б.Оганесян, А.П.Гюняшян, С.А.Асатрян, Р.У.Погосян, Авторское свидетельство № 491620 от 22.VII.75г.

2. М.Г.Манвелян, В.Д.Галстян, А.П.Гюняшян, Э.А.Саямян, Э.Б.Оганесян, К.Г.Григорян, "О растворимости в четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C ". Арм. хим. жур., т.30, № 3, 1977.

3. А.П.Гюняшян, В.Д.Галстян, "О растворимости в системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C ", Арм. хим. жур., т.30, № II, 1977.

4. А.П.Гюняшян, Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C . Арм. хим. жур., т.32, № II, 1979.

5. А.П.Гюняшян, "Изучение растворимости компонентов в четверной взаимной системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - \text{H}_2\text{O}$ ". Арм. хим. жур., т.32, № II, 1979.