

4. Новицкий Н.В. Оценка погрешностей результатов наблюдений. / Н.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоатомиздат, 1991.

УДК 661.185.6:661.683.004.14

В.А. Левицкий; В.М. Утешев, канд. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»);
Т.М. Краснова; С.А. Смирнов, канд. техн. наук (ЗАО «ЭКОХИММАШ»)

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ БЕСФОСФАТНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Викладено результати експериментальних досліджень комплексуючої здатності компонентів синтетичних миючих засобів (СМЗ). Показана необхідність підбору комбінації речовин, що мають властивості зв'язування катіонів жорсткості при розробці рецептури безфосфатного СМЗ.

Изложены результаты экспериментальных исследований комплексобразующей способности компонентов синтетических моющих средств (СМС). Показана необходимость подбора комбинации веществ, обладающих свойствами связывания катионов жесткости при разработке рецептуры бесфосфатного СМС.

The results of experimental studies of the complexing ability of the components of synthetic detergents. The necessity of selecting a combination of substances with properties of cation binding stiffness Formulation without phosphate synthetic detergents.

Ключевые слова: синтетические моющие средства, фосфаты, сесквикарбонат натрия, трона.

Keywords: synthetic detergents, phosphates, sodium sesquicarbonate, trona

В соответствии с европейским законодательством и Концепцией «Государственной программы по снижению и постепенному прекращению использования на территории Украины моющих средств на основе фосфатов» предусматривается уменьшение и постепенное прекращение использования синтетических моющих средств (СМС), содержащих фосфорнокислые соли.

Основная функция фосфатов в составе СМС – связывание катионов кальция и магния, образующих соли жесткости. Если в составе не будет фосфатов, с катионами кальция и магния начнут взаимодействовать ПАВ, моющая способность СМС при этом будет снижаться.

В настоящее время в качестве заменителей триполифосфата натрия (ТПФ) в составе СМС используются следующие вещества:

- цеолиты (синтетические алюмосиликаты);
- лимонная кислота и ее соли – цитраты;
- фосфонаты – эфиры и соли фосфоновой кислоты;
- поликарбонаты – эфиры и соли поликарбоновой кислоты;
- сесквикарбонат натрия (трона);
- комплексоны – трилон А и Б.

Из этого перечня технология получения полупродуктов – цеолита и сесквикарбоната натрия разработана институтом НИОХИМ. Настоящая работа посвящена рассмотрению свойств этих компонентов бесфосфатных моющих средств.

1. Цеолиты (синтетические алюмосиликаты). Синтетический цеолит NaA – многие годы считается основной альтернативой ТПФ в составе

СМС [1]. Цеолит NaA представляет собой кристаллический алюмосиликат натрия, химический состав которого описывается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,8-2,0)\text{SiO}_2 \cdot (0-4)\text{H}_2\text{O}$.

Основной недостаток цеолита – нерастворимость его в воде. Кристалл синтетического цеолита должен иметь форму, близкую к шарообразной, что достигается условиями синтеза. Такая форма позволяет предотвратить оседание цеолита на ткань в процессе стирки. Кристаллы игольчатой формы закрепляются на ткани, что после неоднократной стирки приводит к появлению на ней серого оттенка, а также может проявиться эффект раздражения кожи. Этот фактор не существенен для использования цеолитов в составе технических моющих средств.

2. Сесквикарбонат натрия (трона) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Находит широкое применение в составах СМС, особенно в США, где есть месторождения природной троны [2].

В последние годы широко рекламируются уникальные свойства троны, позволяющие создавать СМС без фосфатов и значительно уменьшить содержание поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3].

Представляет интерес сравнение свойств сесквикарбоната и ранее разработанных продуктов по своему химическому составу аналогичных сесквикарбонату натрия. Были проведены рентгеноструктурные исследования следующих образцов:

- ◆ сесквикарбонат натрия (трона), полученный по оригинальной технологии [4];
- ◆ чистящее средство «Бикар» – механическая смесь соды, бикарбоната натрия и воды;
- ◆ средство «Сяйво» – содо-бикарбонатный продукт, получаемый сушкой сырого бикарбоната натрия (Крымский содовый завод).

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Рентгеноструктурные исследования образцов

Компонент	Бикар		Сяйво		Сесквикарбонат натрия (Трона)	
	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
Трона	2,033	32	2,030	72	2,030	92
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,257	28	2,256	52	2,256	92
	2,650	48	2,648	100	2,646	100
	3,078	68	3,076	100	3,074	100
	9,820	36	9,820	64	9,780	100
Бикарбонат натрия	2,216	44	2,218	28		
NaHCO_3	2,600	100	2,605	50		
	2,934	100	2,955	76	2,966	16
	4,844	100	4,844	20		
Моногидрат	2,012	44				
карбоната натрия	2,479	36				
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,673	68			2,684	16
	5,260	32			5,257	16
Карбонат натрия	2,547	24				
Na_2CO_3						

Примечание: d – Межплоскостное расстояние, Å; I – Интенсивность, %.

Как видно из полученных данных, трона, полученная по технологии, разработанной в НИОХИМ, представляет собой практически чистый сесквикарбонат натрия. При смешении соды и бикарбоната (Бикар) в сесквикарбонат переходит лишь небольшая часть реагентов. Необходимо отметить, что при сушке сырого бикарбоната (Сяйво) в продукте не остается несвязанной кальцинированной соды.

Были проведены сравнительные исследования комплексообразующей способности компонентов СМС (кальцинированная сода, средство Сяйво, сесквикарбонат натрия, Калгон – смесь ТПФ и соды, триполифосфат натрия). В водопроводную воду известной жесткости добавляли исследуемое вещество, массовая доля которого составляла 1 %, и методом комплексонометрического титрования измеряли изменение массовой доли катионов кальция и магния, а также фиксировали характер образующегося осадка. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Исследования по устранению жесткости воды

Образец (с массовой долей вещества 1 %)	Вид осадка	Массовая концентрация сум- мы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/дм ³
Вода исходная	отсутствует	10,0
Кальцинированная сода	кристаллический	1,8
Сяйво	мелкодисперсный	2,0
Сесквикарбонат натрия	мелкодисперсный	2,4
Фосфат натрия Na_3PO_4	мелкодисперсный аморфный	1,7
Калгон	отсутствует	0
Триполифосфат натрия	отсутствует	0

Как показывают наши исследования, при связывании ионов жесткости сесквикарбонат практически проявляет свойства карбоната натрия. Широкое применение трона, очевидно, находит из-за ее преимуществ по сравнению с содой – лучшая растворимость, отсутствие пыления, более мелкодисперсный осадок после взаимодействия с солями жесткости.

Поликарбоксилат «Акремон» производства «Оргполимерсинтез СПб» применяется в малофосфатных порошках в количестве 1,0–3,0 %. Имеющиеся данные показывают, что «Акремон» не может полностью заменить фосфаты в СМС. Рекомендуется использование поликарбоксилатов в сочетании с другими комплексообразователями (цеолитами и трилонами).

Полностью или частично функцию фосфатов могут выполнять комплексоны – натриевые соли нитрилтриуксусной кислоты (трилон А) и этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). В результате проведенных исследований ВНИМИ [5] установлена рациональная массовая доля комплексообразователей в рецептурах моющих средств: от 12,0 % до 15,0 % триполифосфата натрия, или от 0,8 % до 1,2 % пиррофосфата натрия, или от 1,5 % до 2,0 % Трилона А, или от 2,5 % до 3,5 % Трилона Б.

В настоящее время трудно рекомендовать один конкретный заменитель фосфатов в составе СМС. Несмотря на законодательные инициативы, выпуск СМС с фосфатами продолжается. Это связано с определенными недостатками и, не в последнюю очередь, высокой стоимостью заменителей фосфатов.

Анализ тенденций развития рецептур указывает на необходимость подбора комбинации веществ, обладающих свойствами связывания катионов жесткости (сочетание поликарбоксилатов, цитратов, цеолитов и трилонов) при разработке бесфосфатного СМС.

Литература

1. Мищенко Н.В. Цеолиты типа NaA в составе СМС / Н.В. Мищенко, В.М. Ковалев, Е.С. Грегуль // Хімічна промисловість України. – 2000, №4. – С. 31 – 33.
2. Васерман Л.З. Применение сесквикарбоната натрия и перспективы создания его промышленного производства в Украине / Л.З. Васерман, З.А. Малакей, Л.В. Зиньковская, Н.М. Воробьева, И.С. Тулупов // Сборник научных трудов НИОХИМ. Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков, 2007. – Т. 75. – С. 102 – 110.
3. Патент Украины 78807. Безфосфатный стиральный порошок «Умка» / Коваль О.Н., Гуленок Ю.Б., Рудюк Н.В. – МПК C11D 1/86, заявл. 17.01.2005.
4. Патент України 77602. Спосіб одержання сесквікарбонату натрію / Молчанов В.І., Аннопольський В.Ф., Васерман Л.З., Малакей З.А., Зінківська Л.В., Тулупов І.С., Коваль О.М., Гуленок Ю.Б., Рудюк М.В. – МПК C01D 7/14, заявл. 01.08.2005.
5. Кузина Ж. И. Научное обоснование и промышленная реализация инновационных технологий санитарной обработки оборудования в молочной промышленности: автореферат дис. докт. техн. наук. – М.: ГНУ ВНИМИ РАСХН, – Москва, 2010 – 48 с.

УДК 614.842.6:539.215.6.002.237

*В.А. Левицкий (ГУ «НИОХИМ»); А.С. Смирнов, канд. техн. наук;
Е.В. Краснов, канд. техн. наук (ЗАО «ЭКОХИММАШ»)*

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ФОСФОРНОАММОНИЙНЫХ ОГНЕТУШАЩИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ КЛАССА АВС

Досліджено вплив співвідношення вмісту фракцій компонентів з різним розміром частинок на показник насипної щільності вогнегасних порошків. Встановлено, що шляхом змішування компонентів спеціально підібраного гранулометричного складу можна регулювати ступінь упаковки часток вогнегасного порошку і, відповідно, його насипну щільність.

Исследовано влияние соотношения содержания фракций компонентов с различным размером частиц на показатель насыпной плотности огнетушащих порошков. Установлено, что путем смешения компонентов специально подобранного гранулометрического состава можно регулировать степень упаковки частиц огнетушащего порошка и, соответственно, его насыпную плотность.

The influence of the ratio of mass fractions of fractions of components with different particle sizes to measure bulk density of fire extinguishing powders. Found that by mixing the components of a specially selected size distribution can improve the degree of packing of fire-extinguishing powder and therefore its bulk density.

Ключевые слова: огнетушащий порошок, фосфат аммония, сульфат аммония, огнетушащая способность, гранулометрический состав, насыпная плотность.