

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КОНВЕРСИЯ СОЛЕЙ В СИСТЕМЕ
 $Zn^{2+}, Na^+ // SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ ПРИ 25°C

© 2022 г. А. М. Елохов^{a, b, *}, О. С. Кудряшова^{b, c}

^aПермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^bЕстественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,
ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

^cПермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова,
ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Исследованы фазовые равновесия в четверной взаимной системе $Zn^{2+}, Na^+ // SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ при 25°C. На основании теоретического расчета установлено, что в системах стабильными парами солей являются формиат цинка и сульфат натрия. Анализ полученной фазовой диаграммы показал, что максимальными по величине являются поля кристаллизации дигидрата формиата цинка и безводного сульфата натрия, минимальными – поля кристаллизации формиата натрия и гептагидрата сульфата цинка. Теоретически обоснован и экспериментально осуществлен процесс получения дигидрата формиата цинка с содержанием основного вещества >99% из формиата натрия и сульфата цинка.

Ключевые слова: формиат цинка, формиат натрия, многокомпонентные водно-солевые системы, конверсия солей

DOI: 10.31857/S0044457X22600694

ВВЕДЕНИЕ

Формиат цинка является востребованным продуктом во многих отраслях промышленности. В сельском хозяйстве он используется в составе ингибиторов нитрификации азотных удобрений [1], а также в качестве стабилизатора ферментов при производстве пищевых гранул [2]. Предложено использовать формиат цинка в качестве катализатора термического разложения октогена [3]. В медицине он входит в состав раздражающих композиций для нанесения, например, на перчатки [4]. Кроме того, формиат цинка является прекурсором для синтеза нанодисперсного оксида цинка и композитов на его основе, обладающих различными функциональными свойствами [5, 6]. Оксид цинка, допированный кобальтом, обладает высокой фотокаталитической активностью [7, 8], оксиды $Zn_{1-x}Fe_xO$, где $0.01 \leq x \leq 0.75$, – ферромагнитными свойствами [9], тонкие пленки ZnO, легированные In, Ga, P, – полупроводниковыми свойствами [10, 11]. Cu/Zn/Al-катализаторы, получаемые термолизом формиатов, пригодны для синтеза и риформинга метанола, а

также для низкотемпературной конверсии монооксида углерода [12].

Формиат цинка может быть получен реакцией металлического цинка с окислителем (карбонатом гидроксомеди) и раствором муравьиной кислоты в присутствии диметилформамида в качестве стимулирующей добавки [13] или при взаимодействии водных растворов сульфата цинка и формиата натрия при производстве пентаэритрита [14], а также в качестве промежуточного продукта при получении формиата калия мембранным методом [15].

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в четверной взаимной системе $Zn^{2+}, Na^+ // SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ при 25°C, которые позволили обосновать оптимальные концентрационные параметры процесса конверсионного получения формиата цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали формиат натрия, предварительно очищенный двукратной перекристаллизацией с последующим высушиванием при

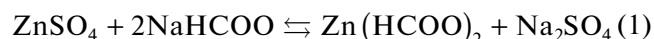
105 ± 5°С до постоянной массы, безводный сульфат натрия и гептагидрат сульфата цинка квалификации “ч. д. а.”, а также дигидрат формиата цинка, синтезированный путем взаимодействия оксида цинка и муравьиной кислоты марки “ч. д. а.”.

Фазовые равновесия в тройных системах, разрезах четверной и четверной взаимной систем изучены изотермическим методом сечений, сущность которого заключается в установлении графической зависимости показателя преломления жидкой фазы смесей-навесок, расположенных в некотором сечении треугольника состава от содержания одного из компонентов системы. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия. Точки пересечения линий отвечают составам, лежащим на границах полей с разным фазовым состоянием [16]. Эксперимент осуществляли следующим образом. Герметично закрытые пробирки со смесями-навесками по 5.0000 г при точности взвешивания ±0.0002 г термостатировали при 25.0 ± ± 0.2°С до установления равновесия, которое подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Показатель преломления жидкой фазы определяли при 25.0 ± ± 0.2°С на рефрактометре ИРФ-454Б2М с точностью ±0.0005.

Состав образующихся кристаллогидратов подтвержден термогравиметрическим анализом, выполненным на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 (Netzsch).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность получения формиата цинка из сульфата цинка и формиата натрия по реакции:



можно определить, рассчитав произведение растворимости взаимных пар солей. Если при какой-либо температуре произведение растворимости одной из пар солей больше, чем другой, то эта пара является неустойчивой и переходит из осадка в раствор, превращаясь во вторую – стабильную пару [17]. Используя справочные данные [18, 19], установили, что в интервале от 0 до 50°С произведения растворимости пары NaHCOO–ZnSO₄ больше, чем пары Zn(HCOO)₂–Na₂SO₄, следовательно, пара NaHCOO–ZnSO₄ является неустойчивой, и эти соли не могут одновременно существовать в твердой фазе, а равновесие в реакции (1) смещено в сторону образования формиата цинка.

Для определения оптимальных концентрационных параметров синтеза формиата цинка исследованы фазовые равновесия в четверной взаимной системе Zn²⁺, Na⁺//SO₄²⁻, HCOO–H₂O при 25°С. Выбор температуры обусловлен тем, что ре-

ализация процесса при температуре, близкой к комнатной, позволит минимизировать затраты энергии.

Для построения фазовой диаграммы четверной взаимной системы Zn²⁺, Na⁺//SO₄²⁻, HCOO–H₂O исследована растворимость в диагональных разрезах ZnSO₄–NaHCOO–H₂O и Zn(HCOO)₂–Na₂SO₄–H₂O, оконтуривающих тройных системах Zn(HCOO)₂–NaHCOO–H₂O, Zn(HCOO)₂–ZnSO₄–H₂O, Na₂SO₄–NaHCOO–H₂O [20], Na₂SO₄–ZnSO₄–H₂O [19] и в разрезах четверной системы [80% ZnSO₄ + 20% Na₂SO₄]–Zn(HCOO)₂–H₂O, [95% ZnSO₄ + 5% Na₂SO₄]–Zn(HCOO)₂–H₂O, [20% ZnSO₄ + 80% Na₂SO₄]–Zn(HCOO)₂–H₂O, [30% NaHCOO + 70% Na₂SO₄]–Zn(HCOO)₂–H₂O, [70% NaHCOO + 30% Na₂SO₄]–Zn(HCOO)₂–H₂O.

Система ZnSO₄–NaHCOO–H₂O является нестабильным диагональным разрезом исследуемой четверной системы, изотерма ее растворимости (рис. 1) состоит из четырех линий, отвечающих кристаллизации безводных формиата и сульфата натрия, дигидрата формиата и гептагидрата сульфата цинка. Появление области кристаллизации дигидрата формиата цинка доказывает возможность осуществления конверсии и подтверждает, что сульфат цинка и формиат натрия являются нестабильной парой солей. Фазовая диаграмма стабильного диагонального разреза Zn(HCOO)₂–Na₂SO₄–H₂O содержит области кристаллизации дигидрата формиата цинка и декагидрата сульфата натрия (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные позволили построить фазовую диаграмму четверной взаимной системы (рис. 3, табл. 1). Большую часть фазовой диаграммы занимают области кристаллизации Zn(HCOO)₂ · 2H₂O, Na₂SO₄ · 10H₂O, безводного Na₂SO₄ и двойной соли Na₂SO₄ · ZnSO₄ · 4H₂O. Области кристаллизации ZnSO₄ · 7H₂O и безводного NaHCOO минимальны вследствие максимальной растворимости этих солей. Линии двояконасыщенных растворов пересекаются в точках невариантного равновесия E₁–E₄. Стабильная пара солей Zn(HCOO)₂–Na₂SO₄ входит в состав твердой фазы, находящейся в равновесии с растворами составов E₁–E₄, которые являются конгруэнтно насыщенными. Так как целью исследования являлось определение условий синтеза формиата цинка из сульфата цинка и формиата натрия, линии областей совместной кристаллизации Na₂SO₄ · 10H₂O и Na₂SO₄, Na₂SO₄ · ZnSO₄ · 4H₂O и Na₂SO₄ · 10H₂O, Na₂SO₄ · ZnSO₄ · 4H₂O и ZnSO₄ · 7H₂O, а также точки E₂–E₄ изображены схематично.

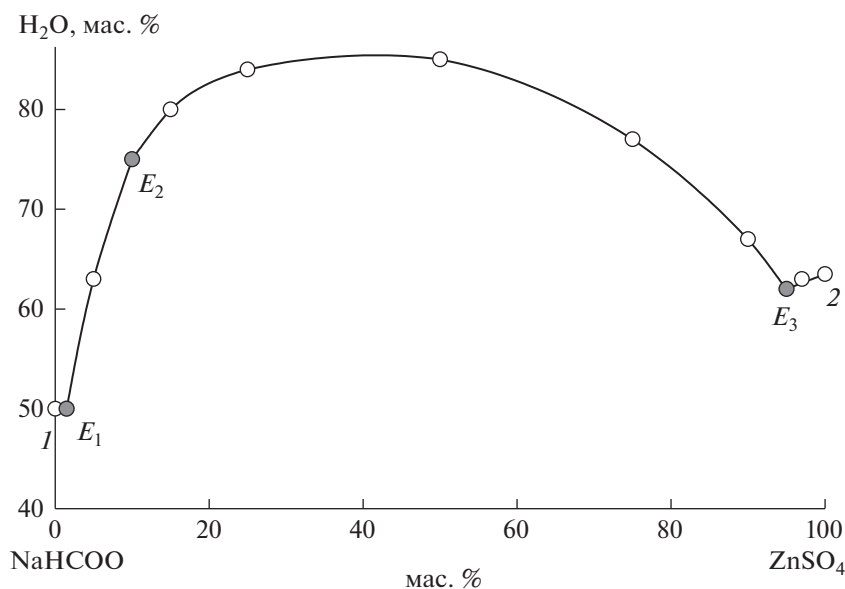


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{NaHCOO-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C . Линии кристаллизации: 1 – $E_1\text{-NaHCOO}$, $E_1\text{-}E_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $E_2\text{-}E_3\text{-Zn(HCOO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – $E_3\text{-ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

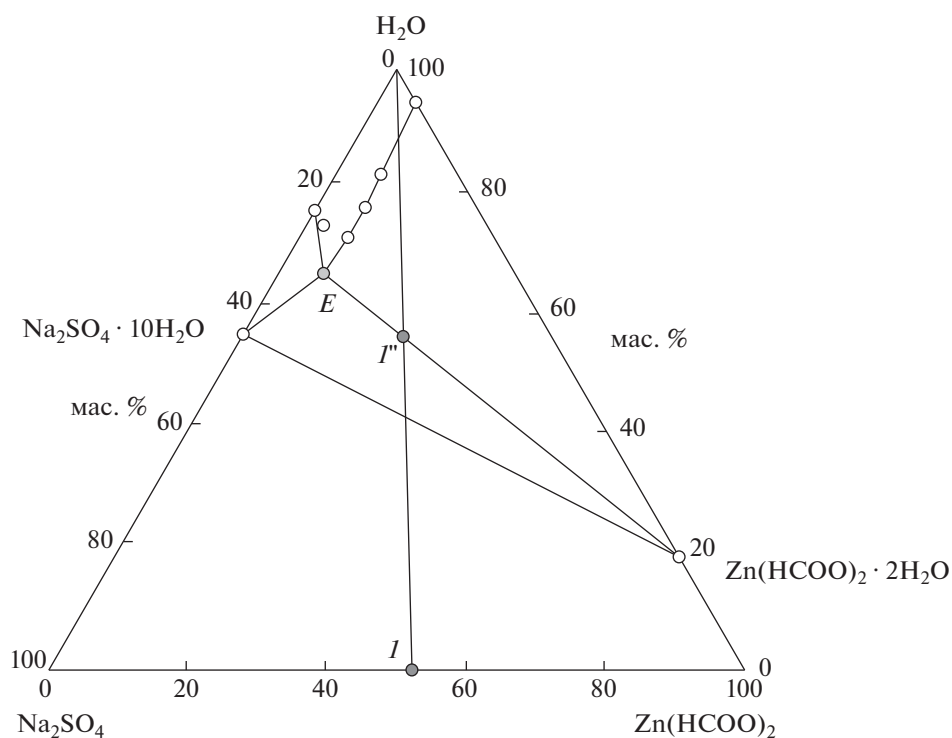


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Zn(HCOO)}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C .

В качестве критерия оптимизации концентрационных параметров процесса получения формиата цинка из формиата натрия и сульфата цинка принят выход формиата цинка (количество г

дигидрата формиата цинка из 100 г исходной смеси). Из фазовой диаграммы четверной системы $\text{Zn}^{2+}, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{HCOO}^- \text{-H}_2\text{O}$ следует, что максимальный выход формиата цинка при 25°C по-

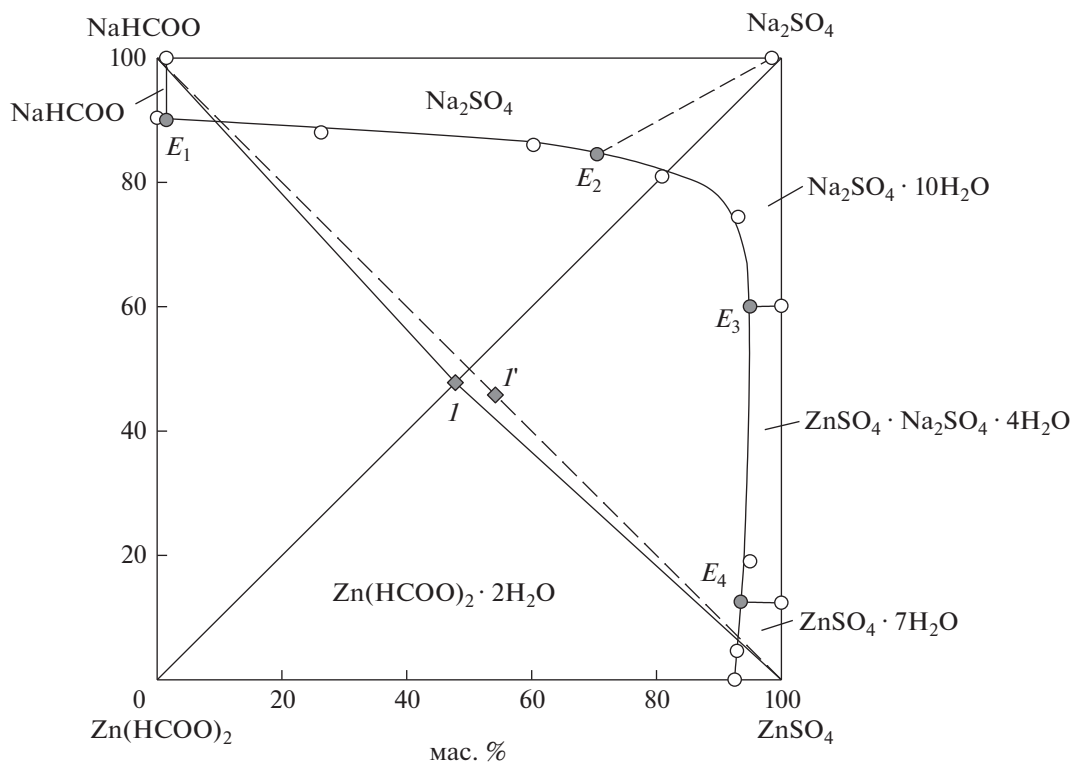


Рис. 3. Перспективная проекция фазовой диаграммы четырехкомпонентной взаимной системы $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ при $25^\circ C$.

лучится, если конечный состав реакционной смеси будет располагаться на стабильной диагонали $Zn(HCOO)_2 - Na_2SO_4$. По уравнению реакции (1) рассчитано, что из смеси исходных солей с соотношением сульфата цинка и формиата натрия, равным 54.2 : 45.8 (т. I' , рис. 3), образуется смесь с соотношением формиат цинка : сульфат натрия = 52.2 : 47.8, лежащая в области кристаллизации $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (т. I , рис. 3). Оптимальная концентрация воды в реакционной смеси (55.5 мас. %) определена по фазовой диаграмме стабильной диагонали $Zn(HCOO)_2 - Na_2SO_4 - H_2O$ (рис. 2). Максимальному выходу $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ соответствует т. I'' , лежащая на пересечении луча кристаллизации $H_2O - I$ и предельной ноды $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O - E$. Если концентрация воды будет меньше, то состав смеси попадет в область трехфазного равновесия и $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ будет кристаллизоваться совместно с $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Из более разбавленного раствора будет кристаллизоваться чистый $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, но с меньшим выходом.

Проведенный лабораторный эксперимент подтвердил правильность теоретических расче-

тов. В стеклянный термостатируемый реактор помещали 36.7 г воды и 20.5 г $NaHCOO$ и перемешивали до полного растворения соли. В полученный раствор постепенно вносили 42.8 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, при этом происходила кристаллизация $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Гетерогенную смесь выдерживали при температуре $25^\circ C$ в течение 30 мин при постоянном перемешивании, после чего образовавшийся осадок отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера и сушили до постоянной массы при $60^\circ C$. Из 100 г исходной смеси получили 31.7 г $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (содержание основного вещества 79.7%). Перекристаллизация позволила получить $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ с содержанием примесей 0.7%. Повысить чистоту соли можно и путем промывания на фильтре насыщенным раствором формиата цинка. При выпаривании маточного раствора получили смесь, содержащую 77.5 мас. % безводного Na_2SO_4 и 22.5 мас. % $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Полученное соотношение солей практически соответствует таковому в эвтоническом растворе системы $Zn(HCOO)_2 - Na_2SO_4 - H_2O$ (т. E , рис. 2).

Таблица 1. Состав насыщенных растворов системы $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %					Солевой состав раствора, мас. %				Твердая фаза
NaHCOO	Zn(HCOO) ₂	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	NaHCOO	Zn(HCOO) ₂	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	
0.0	0.0	13.2	19.9	66.9	0.0	0.0	39.9	60.1	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · ZnSO ₄ · 4H ₂ O
0.0	0.0	34.2	4.8	61.0	0.0	0.0	87.6	12.4	ZnSO ₄ · 7H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · ZnSO ₄ · 4H ₂ O
0.5	0.0	0.0	33.5	66.0	1.5	0.0	0.0	98.5	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + Na ₂ SO ₄
49.3	0.0	0.0	0.8	50.0	98.5	0.0	0.0	1.5	NaHCOO + Na ₂ SO ₄
51.5	5.5	0.0	0.0	43.0	90.4	9.6	0.0	0.0	Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O + NaHCOO
0.0	4.5	29.0	0.0	66.5	0.0	7.5	92.5	0.0	ZnSO ₄ · 7H ₂ O + Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O
0.0	6.5	0.0	27.5	66.0	0.0	19.1	0.0	80.9	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O
8.1	4.4	0.0	19.0	68.5	25.7	14.0	0.0	60.3	Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O + Na ₂ SO ₄
18.5	3.6	0.0	7.9	70.0	61.7	12.0	0.0	26.3	Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O + Na ₂ SO ₄
0.0	2.6	38.7	9.7	49.0	0.0	5.1	75.9	19.0	Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · ZnSO ₄ · 4H ₂ O
0.0	2.9	36.2	1.9	59.0	0.0	7.1	88.3	4.6	Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O + ZnSO ₄ · 7H ₂ O
0.0	2.6	7.0	27.9	62.5	0.0	6.9	18.7	74.4	Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · ZnSO ₄ · 4H ₂ O
—*	—	—	—	—	88.5	10.0	0.0	1.5	NaHCOO + Na ₂ SO ₄ + Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O
—*	—	—	—	—	13.0	16.5	0.0	70.5	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O
—*	—	—	—	—	0.0	5.5	34.5	60.0	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · ZnSO ₄ · 4H ₂ O + + Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O
—*	—	—	—	—	0.0	6.5	81.0	12.5	ZnSO ₄ · 7H ₂ O + Na ₂ SO ₄ · ZnSO ₄ · 4H ₂ O + + Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O

* Состав насыщенных растворов, отвечающих эвтоническим точкам, не определяли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазовых равновесий в четверной взаимной системе $Zn^{2+}, Na^+//SO_4^{2-}, HCOO^- - H_2O$ позволило показать принципиальную возможность и оптимизировать концентрационные параметры получения дигидрата формиата цинка из формиата натрия и сульфата цинка. Проведенные лабораторные эксперименты показали, что указанным способом может быть получен дигидрат формиата цинка с содержанием основного вещества >99%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование”, 2022 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хакимова В.К., Тухтаев С.Т., Трубочев В.И. и др.* Ингибитор нитрификации мочевины. Пат. 1669909 (РФ). 1991.
2. *Marcussen E., Jensen P.E.* Enzyme granules for animal feed. Pat. 3072399 (EP). 2016.
3. *Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М., Пехотин К.В.* // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 5. С. 86.
4. *Модак Ш.М., Шинтре М.С., Караос Л. и др.* Нераздражающие композиции, содержащие соли цинка. Пат. 2408359 (РФ). 2006.
5. *Yan X., Zhang X., Li Q.* // Environ. Sci. Poll. Res. 2018. V. 25. № 22. P. 22244.
6. *Indumathi M.P., Sarojini K.S., Rajarajeswari G.R.* // Int. J. Biology. Macromolecules. 2019. V. 132. P. 1112.
7. *Martínez B., Sandiumenge F., Balcells L. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 165202.
8. *Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю.* // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 179.

9. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Дьячкова Т.В. и др. Способ получения нанодисперсного ферромагнитного материала. Пат. 2572123 (РФ). 2014.
10. Levy D.H., Scuderi A.C., Irving L.M. Methods of making thin film transistors comprising zinc-oxide-based semiconductor materials and transistors made thereby. Pat. 7402506 (US). 2008.
11. Pasquarelli R.M., Curtis C.J., Miedaner A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 5424. <https://doi.org/10.1021/ic902430w>
12. Полур З., Хике М., Хинце Д. Получение Cu/Zn/Al-катализаторов формиатным способом. Пат. 2372987 (RU). 2009. Б.И. № 32.
13. Иванов А.М., Макеева Т.В. Способ получения формиата цинка. Пат. 2567384 (RU), 2015.
14. Method for producing pentaerythritol with co-production of zinc formate and sodium sulfate from waste liquid generated in pentaerythritol preparation. Pat. № 102115384 (CN). 2010.
15. Method for preparing potassium formate by means of membrane method. Pat. № 105967995 (CN). 2018.
16. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
17. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 462 с.
18. UPAC-NIST Solubility Data Series. 73. // JPCRD. 2001. V. 30. № 1. P. 1.
19. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. Кн. 1—2.
20. Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Бабченко Н.А. и др. // Башкирский хим. журн. 2012. Т. 19. № 3. С. 29.