

УДК 54-386.001.5:544.015.2

А. И. Сумич, Л. С. Ещенко, Д. А. Цуркану
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Исследованы физико-химические превращения, протекающие на межфазной поверхности в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Показано, что прирост массы образца карбоната натрия в исследуемой системе связан с образованием гидрокарбонатсодержащих соединений, массовая доля которых, согласно химическому анализу, достигает 30%. Установлена экстремальная зависимость скорости процесса карбонизации, выраженная как отношение изменения массы образца к промежутку времени. Исследован фазовый состав продуктов, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, и показано наличие фаз, идентифицированных как $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и неидентифицированных по набору межплоскостных расстояний. Высказано предположение, что неидентифицированными фазами являются двойные карбонатсодержащие соединения переменного состава, которые, скорее всего, образуются в результате перестройки первичной структуры карбоната натрия по мере его карбонизации в присутствии H_2O . Методом химического анализа установлено, что молярное соотношение гидрокарбонатсодержащих соединений к карбонатсодержащим в составе продуктов карбонизации близко к 1,0.

Полученные результаты позволяют объяснить механизм образования двойных карбонатов, в частности $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов карбонатом натрия, применяемой для получения синтетических моющих средств.

Ключевые слова: сесквикарбонат натрия, «сухая» нейтрализация, межфазная поверхность, перестройка структуры, карбонизация.

A. I. Sumich, L. S. Eshchenko, D. A. Tsurkanu
Belarusian State Technological University

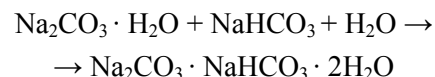
STUDY OF CARBONIZATION PROCESS AND ITS PRODUCTS IN $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM

Physicochemical transformations that occur at the interfacial surface in $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system are investigated. It is shown that the mass increase of sodium carbonate in the system under study is due to form of hydrocarbonate-containing compounds and according to chemical analysis their content is reached 30 wt %. The extreme dependence of the rate carbonization calculated as the ratio of the sample mass for a time interval is determined. The phase composition of the carbonization products produced in the $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system is investigated and using the set-spacings the presence of both the identified ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and unidentified phases are shown. It is suggested that the unidentified phases are double sodium carbonates of variable composition and during of the carbonization in the presence of water the ones are probably formed as a result of the transformation of sodium carbonate's primary structure. Using the chemical analysis we established that the molar ratio of hydrocarbonate-containing compounds to the carbonate-containing compounds in the composition of the carbonization products is close to 1.0.

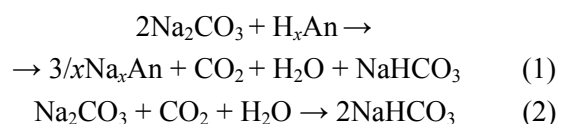
These results help to explain the formation mechanism of double carbonates, such as $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, during the produce of synthetic detergents by “dry” neutralization of proton reagents with sodium carbonate.

Key words: sodium sesquicarbonate, “dry” neutralization, interfacial surface, structure transformation, carbonization.

Введение. Ранее в работах [1–2] было показано, что при напылении на поверхность порошкообразного карбоната натрия растворов протонсодержащих реагентов при определенных молярных соотношениях $\text{H}_x\text{An} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ образуются порошкообразные продукты, содержащие сесквикарбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), образование и формирование структуры которого происходит вследствие взаимодействия образующихся $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 с водой по схеме:



Появление в исследуемых системах гидрокарбоната натрия может быть связано, как отмечено в [2], с протеканием в жидкостной пленке на границе раздела фаз следующих процессов:



Предположение об осуществлении реакции (2) базируется на экспериментальных данных, согласно которым содержание CO_2 в продуктах синтеза превышает его расчетное содержание с учетом протекания процесса (1) и выделения CO_2 в газовую фазу. Показано [1], что степень удаления диоксида углерода при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами не превышает 1–2% по сравнению с теоретической, равной 4–5%. Для объяснения химизма и механизма образования $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при получении синтетических моющих средств (СМС) «сухой» нейтрализацией протонсодержащих реагентов, в частности кислот кальцинированной содой, особый интерес представляет изучение процесса карбонизации, протекающего согласно уравнению (2).

В связи с этим целью работы явилось исследование физико-химических и фазовых превращений, протекающих в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, и состава образующихся продуктов.

Основная часть. Исходный реагент – декагидрат карбоната натрия, который дополнительно смешивали с водой до содержания в нем свободной воды 2–3 мас. %. Полученный таким образом влажный карбонат натрия помещали на стеклянный фильтр с размером пор 160 мкм и через него пропускали CO_2 , получаемый разложением мела соляной кислотой в аппарате Киппа. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

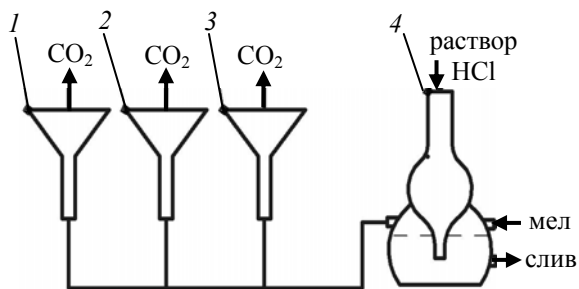


Рис. 1. Схема лабораторной установки:
1, 2, 3 – стеклянные фильтры
с влажным карбонатом натрия;
4 – аппарат Киппа

Прирост массы (Δm , %) определяли периодическим взвешиванием образца карбоната натрия. Скорость процесса карбонизации ($\Delta m / \Delta t$) рассчитывали как отношение прироста массы образца к промежутку времени (Δt). Опыты проводили до тех пор, пока масса образца карбоната натрия практически не изменялась. После этого карбонизированный карбонат натрия высушивали при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ до постоянной массы и подвергали исследованию. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового

анализа на дифрактометре «Bruker» AXS (Германия), содержание карбоната натрия и гидрокарбоната натрия – по стандартной методике кислотнo-основным титрованием в присутствии фенолфталеина и метилоранжа, соответственно.

Зависимость изменения массы карбоната натрия от продолжительности карбонизации представлена на рис. 2.

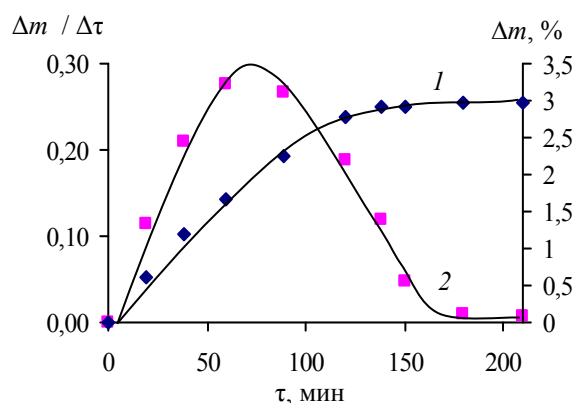


Рис. 2. Зависимость изменения массы образца (1) и скорости его карбонизации (2) от продолжительности процесса

Прирост массы образца является следствием протекания физико-химических превращений на межфазной поверхности в тонком слое раствора карбоната натрия с образованием новой гидрокарбонатсодержащей фазы за счет реакции (2). Скорость процесса, как следует из рис. 2, существенно изменяется в ходе карбонизации. На кривой 2 имеется ярко выраженный максимум, соответствующий продолжительности карбонизации, равной 70 мин. В первые минуты наблюдается резкое увеличение скорости, поскольку процесс лимитируется химической реакцией, протекающей в слое жидкой фазы между карбонатом натрия и CO_2 , что приводит к накоплению ионов HCO_3^- и, вероятно, к последующей кристаллизации гидрокарбонатсодержащих соединений на межфазной поверхности. В результате происходит изменение состава твердой и жидкой фаз и, следовательно, скорости физико-химических превращений уже в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Резкая убыль скорости процесса, рассчитанной по изменению массы образца за промежуток времени, можно объяснить как снижением концентрации CO_3^{2-} -ионов в жидком слое на межфазной поверхности, так и снижением скорости диффузии CO_2 через слой образовавшихся твердых продуктов. Изменение массы образца, практически равное нулю (рис. 2) по истечении 180 мин карбонизации, свидетельствует об относительно низкой

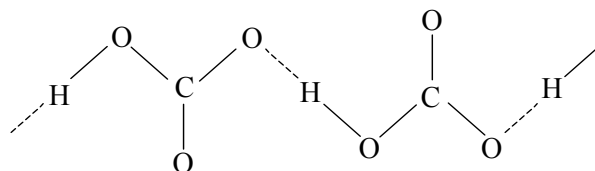
скорости физико-химических превращений на поверхности карбоната натрия.

На рентгенограммах образцов, отобранных на 120-й и 210-й минутах карбонизации (рис. 3), отмечаются как малоинтенсивные, так и интенсивные дифракционные максимумы, сравнение межплоскостных расстояний (d , Å) которых с литературными данными (таблица) позволяет идентифицировать лишь $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Большинство интенсивных пиков с d , равными 7,701; 3,842; 3,117; 2,820; 2,317; 1,919 Å и 7,706; 3,834; 2,862; 2,817; 2,740; 1,919 Å, на рентгенограммах 1 и 2 (рис. 3), соответственно, отнести к известным карбонатсодержащим соединениям не предоставляется возможным. Сравнительно высокая интенсивность рефлексов, отвечающих данным фазам, свидетельствует об их преобладании в составе карбонизированного образца. Наличие дифракционных максимумов в малоугловой области 2Θ , соответствующих $d = 7-14$ Å (таблица), может быть основанием, как отмечено в [3], для заключения о том, что неидентифицированные кристаллические фазы имеют слоистую структуру.

Согласно химическому анализу в продуктах карбонизации влажного карбоната натрия обнаружены как карбонат-, так и гидрокарбонатсодержащие соединения. При этом содержание гидрокарбонатсодержащих соединений в пересчете на NaHCO_3 составляет 33,6 и 35,5 мас. %

при 120 и 210 мин карбонизации, соответственно, что отвечает молярному соотношению $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$, близкому к 1,0.

Как отмечено в работах [4–6], для кристаллических решеток карбоната и гидрокарбоната натрия характерно структурное подобие, обусловленное наличием графитоподобных анионных слоев из CO_3 -групп. В кристаллической решетке NaHCO_3 CO_3 -группы посредством водородной связи образуют непрерывные цепочки вида



Карбонат-анионы в структуре Na_2CO_3 образуют бесконечные анионные слои, в плоскости которых расположены Na^+ (рис. 4). Авторы [4] отмечают, что в этих бесконечных слоях Na^+ может замещаться на протон H^+ . Способность Na^+ к замещению в соответствии с [6] связана с их координационной ненасыщенностью. Это объясняет существование соединений переменного состава $(\text{Na}_{1,956}\text{H}_{0,044})\text{CO}_3$ и $(\text{Na}_{1,94}\text{H}_{0,058})\text{CO}_3$ [4], которые могут образовываться на поверхности карбоната натрия при его хранении в атмосфере, содержащей водяные пары и диоксид углерода [4, 7–8].

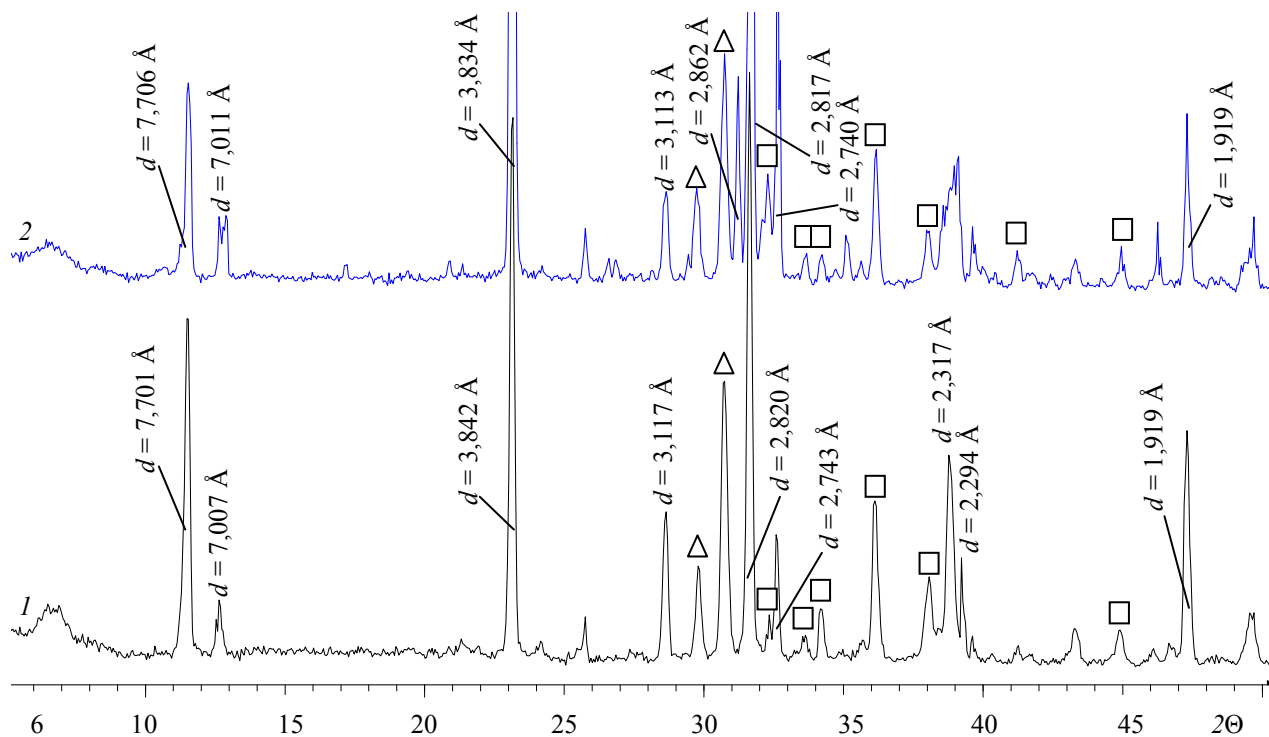


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов карбонизации:
1 – 120 мин; 2 – 210 мин; Δ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; \square – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Экспериментальные и литературные данные значений
межплоскостных расстояний карбонатсодержащих соединений**

Продолжительность карбонизации, мин	Набор межплоскостных расстояний, Å		Идентифицированные фазы
	экспериментальные данные	литературные данные для карбонатсодержащих фаз*	
120	13,863; 12,885; 7,701; 7,007; 4,055; 3,842; 3,455; 3,117; 2,907; 2,820; 2,812; 2,770; 2,749; 2,743; 2,686; 2,619; 2,373; 2,317; 2,294; 1,918	2,768; 2,753; 2,684; 2,372	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		5,300; 4,480; 4,050; 2,908; 2,809; 2,438	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
		5,370; 3,036; 3,015; 2,894	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
210	7,706; 7,011; 4,051; 3,834; 3,458; 3,113; 2,904; 2,862; 2,817; 2,813; 2,768; 2,750; 2,740; 2,681; 2,368; 2,331; 2,308; 2,295; 1,919	3,059; 2,956; 2,936; 2,600; 2,212; 2,035	NaHCO_3
		3,680; 2,950; 2,910; 2,800; 2,660; 2,640; 2,473; 2,214	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$
		9,880; 4,920; 3,210; 3,080; 2,659; 2,447; 2,259; 2,040; 2,032	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

* Приведены межплоскостные расстояния с интенсивностью рефлексов 50% и более.

Данные факты, а также факт наличия модификаций карбоната натрия (α -, β -, γ - и δ '- Na_2CO_3 , [5–6]) и возможность перехода его из одной модификации в другую, свидетельствуют, как отмечено в [5–6], о нестабильности первичной структуры карбоната натрия. Учитывая это, можно полагать, что при пропуски диоксида углерода через влажный карбонат натрия, кроме процессов образования на межфазной поверхности новой гидрокарбонатсодержащей фазы в результате протекания реакции (2), происходит и перестройка первичной структуры Na_2CO_3 с формированием двойных карбонат-гидрокарбонатсодержащих соединений переменного состава с мольным соотношением $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$, близким к 1,0.

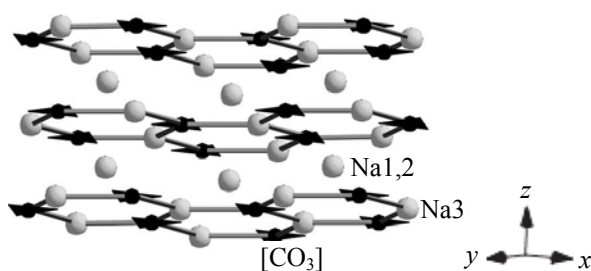


Рис. 4. Кристаллическая структура Na_2CO_3 (перспективный вид) по данным [4]

Рентгенограммы образцов, отобранных на 120-й минуте и по окончании опыта, мало чем отличаются друг от друга (рис. 3). Отмечено незначительное перераспределение интенсивностей и появление на рентгенограмме образца после окончания опыта неидентифицированного рефлекса при $d = 2,862$ Å. Незначительное изменение дифракционной картины спустя 90 мин после первого отбора пробы позволяет сделать вывод о завершении основных процессов фазообразования уже на 120-й минуте эксперимента. Процессы, протекающие при последующей карбонизации образца, скорее всего, связаны с совершенствованием дефектной структуры образующихся двойных карбонатсодержащих кристаллических соединений.

Заключение. На основании экспериментальных данных по карбонизации влажного карбоната натрия установлено образование двойных карбонатсодержащих фаз переменного состава за счет физико-химических превращений в жидкостном слое на границе раздела фаз. Данный факт подтверждает высказанные ранее [1–2] предположения о роли CO_2 , выделяющегося при «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов, в частности кислот с Na_2CO_3 , в образовании как NaHCO_3 , так и двойных карбонатсодержащих соединений.

Литература

- Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 5. С. 698–694.
- Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 12. С. 130–134.

3. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М.: Изд-во Московского ун-та, 1976. 158 с.
4. The incommensurately modulated structures of natural natrite at 120 and 293K from synchrotron X-ray data / A. Arakcheeva [et al.] // *Am. Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 574–581.
5. Arakcheeva A., Chapuis G. A reinterpretation of the phase transitions in Na_2CO_3 // *Acta Cryst.* 2005. B. 61. P. 601–607.
6. Sodium carbonate revisited / M. Dusek [et al.] // *Acta Cryst.* 2003. B. 59. P. 337–352.
7. Галогаж В. М., Митрович М. В. Образование и разложение троны на поверхности кристаллов бикарбоната натрия // *Весці АН БССР*. 1981. Сер. хим. наук. № 2. С. 80–84.
8. Галогаж В. М., Митрович М. В., Продан Е. А. Кинетика термического разложения троны, покрывающей поверхность кристаллов бикарбоната натрия // *Весці АН БССР*. 1981. Сер. хим. наук. № 3. С. 69–72.

References

1. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 5, pp. 698–694 (In Russian).
2. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of the composition and properties of product formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 12, pp. 130–134 (In Russian).
3. Kovba L. M., Trunov V. K. *Rentgenofazovyy analiz* [X-ray analysis]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo Universiteta Publ., 1976. 158 p.
4. Arakcheeva A., Bindi L., Pattison Ph., Meisser N., Chapuis G., Pekov I. The incommensurately modulated structures of natural natrite at 120 and 293K from synchrotron X-ray data. *Am. Mineralogist*, 2010, vol. 95, p. 574–581.
5. Arakcheeva A., Chapuis G. A reinterpretation of the phase transitions in Na_2CO_3 . *Acta Cryst.* 2005. B. 61. P. 601–607.
6. Dusek M., Chapuis G., Meyer M., Petricek V. Sodium carbonate revisited. *Acta Cryst.* 2003. B. 59. P. 337–352.
7. Galogazha V. M., Mitrovic M. V. Formation and decomposition of trona on the surface of sodium carbonate crystals. *Vestsi AN BSSR* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR], 1981, ser. of Chem. Sciences, no. 2, pp. 80–84.
8. Galogazha V. M., Mitrovic M. V., Prodan Ye. Ar. Kinetic of thermal decomposition of trona covering the surface of sodium bicarbonate crystals. *Vestsi AN BSSR* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR], 1981, ser. of Chem. Sciences, no. 3, pp. 69–72.

Информация об авторах

Сумич Андрей Иванович – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: su-mich@belstu.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

Цуркану Денис Артурович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tuman2@tut.by

Information about the authors

Sumich Andrey Ivanovich – 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: sumich@belstu.by

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, 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

Tsurkanu Denis Arturovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tuman2@tut.by

Поступила 03.03.2016