

УДК 661.185:648.18-492

Л. С. Ещенко, А. И. Сумич, А. Д. Алексеев, Г. М. Жук
Белорусский государственный технологический университет

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ «СУХИМ» СПОСОБОМ

На основании проведенных лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов) установлены основные технологические параметры «сухого» способа получения нового типа экологически безопасного малофосфатного синтетического моющего средства (СМС), содержащего в зависимости от природы исходных компонентов и их соотношения 10–20 мас. % сесквикарбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Показано влияние повышения температуры реакционной солевой смеси за счет протекания экзотермических процессов гидратации соды, нейтрализации протонсодержащих реагентов, в частности щавелевой кислоты содой, кристаллизации двойного карбоната натрия на процесс получения и свойства моющего средства. Установлена зависимость между физико-техническими, потребительскими свойствами моющего средства, его составом и условиями получения. На основе солевой смеси – отхода ОАО «БМЗ» (г. Жлобин), включающего хлорид, сульфат и карбонат натрия, разработана технология получения моющего средства, основными стадиями которой являются последовательное смешение сырьевых компонентов, в ходе которого происходит гидратация кальцинированной соды, «сухая» нейтрализация протонсодержащих реагентов и кристаллизация солей соответствующих кислот, «вызревание» полученной смеси и грануляция конечного продукта. Показано, что малофосфатное сесквикарбонатсодержащее СМС является гранулированным, малогигроскопичным и отвечает всем требованиям, предъявляемым к порошкообразным моющим средствам.

Ключевые слова: синтетическое моющее средство, солевая композиция, «сухой» способ, «сухая» нейтрализация, сесквикарбонат натрия.

L. S. Eshchenko, A. I. Sumich, A. D. Alekseev, G. M. Zhuk
Belarusian State Technological University

SPECIFIC TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCTION BY DRY METHOD OF GRANULAR DETERGENTS BASED ON LOCAL RAW MATERIAL

On the basis of laboratory investigations and pilot tests at JSC “BPP” (Borisov) the basic technological parameters are determined of the “dry” method for producing of ecologically-safe low-phosphatic new synthetic detergent (SD) containing 10–20 wt % of sodium sesquicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) depending on the nature of initial components and their ratios. The influence of the reaction salt mixture’s temperature increase due to exothermic hydration soda, neutralization of proton-containing reagents, in particular oxalic acid by soda, double sodium carbonate crystallization on production process and detergents properties is shown. The dependence between the physicochemical and customer properties, composition and synthesis conditions of detergent is established. The detergent production technology is developed on the bases of salt mixture which is a waste of OJSC “BSW” (Zhlobin) and contains NaCl , Na_2SO_4 and Na_2CO_3 . It includes such basic stages as raw materials’ consistent mixing accompanied by the hydration of soda, dry neutralization of proton-containing reagents and salts crystallization of the corresponding acids, aging of the mixture and the granulation of the final product. It is shown that low-phosphatic sesquicarbonate containing SD is the granular, low hygroscopic and one corresponds to the all requirements for powdered detergents.

Key words: synthetic detergent, builder, dry method, dry neutralization, sodium sesquicarbonate.

Введение. К синтетическим моющим средствам предъявляется ряд требований, в частности по моющей способности, гранулометрическому составу, слеживаемости, сыпучести, растворимости, содержанию фосфатов и др., которые определяют качество порошков и их конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках. Как уже отмечалось [1–2], СМС представляют собой сложные по составу сме-

си, включающие до 20–25 компонентов. При этом на долю солей органических и неорганических кислот (базовая солевая композиция), повышающих моющее действие поверхностно-активных веществ (ПАВ), приходится до 80–90 мас. %. Вплоть до 90-х гг. прошлого столетия в странах Западной Европы, США, Японии и других преобладающим способом получения СМС являлась распылительная сушка, позво-

ляющая получать гранулированные моющие средства с равномерным распределением всех входящих в состав компонентов по объему гранулы и требуемыми свойствами [3]. Однако ввиду высоких энергетических затрат данного способа активно разрабатываются новые технологии, основанные на «сухом» смещении компонентов СМС [4]. Особо можно отметить способы с применением «сухой» нейтрализации растворов протонсодержащих реагентов (H_xAn) твердыми нейтрализующими веществами – карбонатами, силикатами щелочных металлов. Использование реакционно-способных кислот при получении СМС позволяет осуществлять синтез активных компонентов – ПАВ, веществ, регулирующих рН моющего раствора, устраняющих общую жесткость воды, регулировать физико-технические свойства конечного продукта.

В Республике Беларусь, как и во многих странах постсоветского пространства, СМС преимущественно получают механическим смещением всех необходимых компонентов, что не обеспечивает их равномерного распределения по объему солевой смеси. Многие производители увеличивают содержание фосфатов, что, в конечном счете, отрицательно сказывается на экологии водных биосистем. Высокая доля импортного сырья для составов СМС обуславливает высокую их себестоимость при низкой конкурентоспособности.

С целью разработки новых видов СМС и способов их получения на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии в течение ряда лет в рамках государственной программы проводились исследования по разработке физико-химических основ получения солевых композиций для СМС «сухой» нейтрализацией протонсодержащих реагентов такими нейтрализующими веществами, как жидкое стекло [5], карбонат натрия [6–7]. Показано [6–7], что в системах $H_xAn - Na_2CO_3 - H_2O$ при определенных молярных соотношениях реагентов образуется сесквикарбонат натрия, который, по литературным данным, являясь безаллергенным, негигроскопичным веществом, находит применение в бесфосфатных моющих средствах.

Целью работы на данном этапе явилась отработка технологии СМС применительно к существующему промышленному оборудованию на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов).

Основная часть. Отработку технологии осуществляли на ОАО «БЗПИ» с использованием в качестве одного из сырьевых компонентов – солевой смеси, образующейся на ОАО «БМЗ» (г. Жлобин) в результате упаривания раствора, полученного путем обессоливания

регенерационных вод методом обратного осмоса и представляющей смесь хлорида, сульфата и карбоната натрия – традиционных компонентов СМС. Дополнительно вводили следующие сырьевые компоненты: кальцинированную соду; натрий двууглекислый; триполифосфат натрия; жидкое стекло (ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат»); синтанол (неионогенное ПАВ); протонсодержащие реагенты – алкилбензолсульфоновую (АБСК), щавелевую кислоты; другие активные добавки, повышающие моющую способность СМС. Основными аппаратами, в которых осуществляли процесс получения СМС, явились тихоходный шнековый смеситель типа ЗЛ-250 и высокоскоростной смеситель-гранулятор ФКМ (Германия) с лемехообразными лопастями. Нарботку осуществляли по одной из рецептур, разработанных на основании ранее проведенных исследований [1]. Расходные коэффициенты основных сырьевых компонентов приведены в табл. 1.

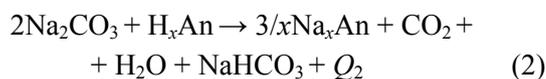
Таблица 1

Расходные коэффициенты сырьевых компонентов

Сырье	кг/т СМС
Солевая смесь	340
Кальцинированная сода	325
Натрий двууглекислый	30
Триполифосфат натрия	50
АБСК	40
Щавелевая кислота	20
Жидкое стекло	40

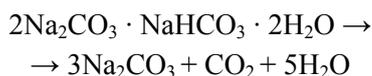
Выполнен комплекс исследований состава и свойств полученных СМС, который включал определение насыпной плотности, гранулометрического состава, рН 1%-го раствора, моющей способности в соответствии с ГОСТ 22567.15, гигроскопической точки, поверхностной активности, которую рассчитывали на основании данных по поверхностному натяжению, определенных сталагмометрическим методом по методике [8]. Фазовый состав устанавливали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «Bruker» AXS (Германия), содержание фосфатов натрия – по СТБ ГОСТ Р 51123.

При смешении исходных компонентов, как было установлено ранее [6–7], протекают следующие процессы:





Процессы (1)–(3), а также кристаллизация производных протонсодержащих реагентов на межфазной поверхности сопровождаются интенсивным выделением тепла, что приводит к разогреву реакционной смеси. Данное явление отрицательно сказывается на процессе получения СМС по следующим причинам. Образующиеся гидратированные производные протонсодержащих реагентов – кристаллогидраты натриевой соли АБСК, оксалатов натрия плавятся в собственной кристаллогидратной воде уже при температурах 45–50°C, вследствие чего реакционная масса увлажняется, налипает на стенки, движущиеся части аппарата. После охлаждения до температуры окружающей среды (12–30°C) отмечается уплотнение солевой массы, связанное с кристаллизацией на межфазной поверхности гидратированных карбонат- и оксалатсодержащих соединений. Кроме того, в соответствии с [9], при интенсивном разогреве возможно разложение сесквикарбоната натрия по схеме



что обуславливает уменьшение его содержания в продукте.

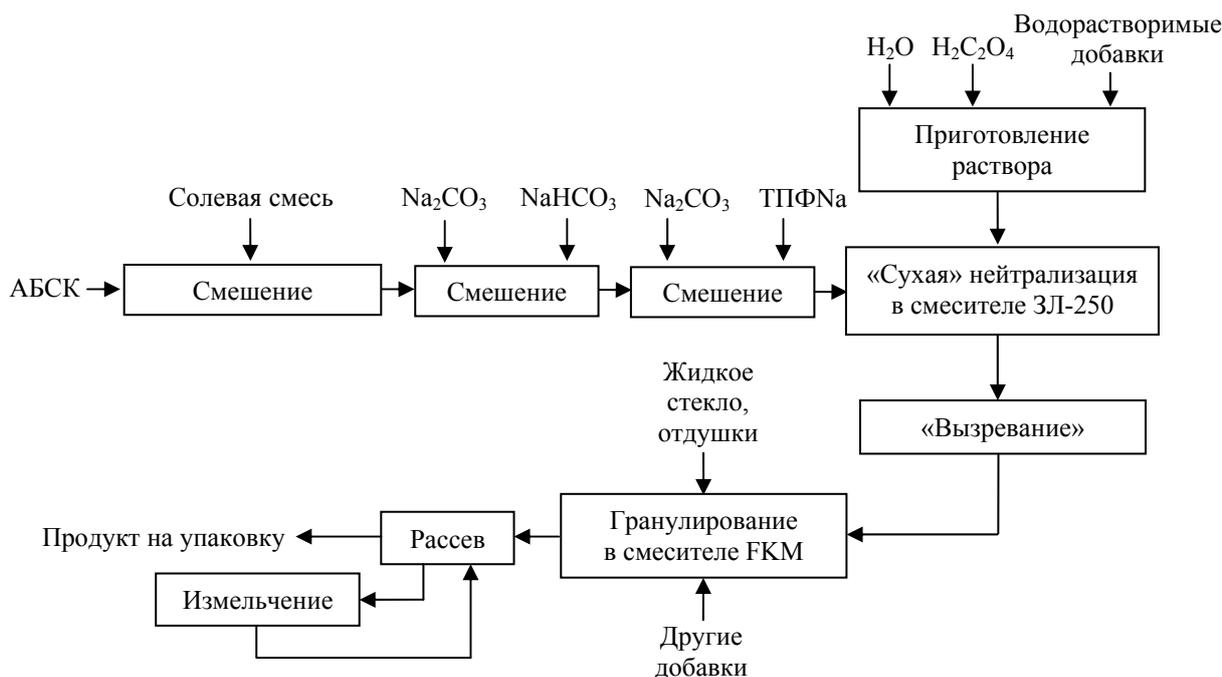
Учитывая вышеизложенное, при отработке технологического режима получения СМС в производственных условиях с целью постепенного повышения температуры до допустимого

предела, равного 50–60°C, гидратацию карбоната натрия и нейтрализацию протонсодержащих реагентов осуществляли в две стадии, кальцинированную соду вводили в два приема. Для завершения процесса кристаллизации солей из жидкой фазы, содержащейся на поверхности частиц солевой композиции и предотвращения тем самым слеживаемости продукта, солевую композицию подвергали «вызреванию» в течение 18–24 ч.

На рисунке представлена функциональная схема получения сесквикарбонатсодержащего СМС, основанная на «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов. Основными технологическими параметрами, определяющими состав и физико-технические свойства получаемого продукта, являются:

- 1) порядок ввода и смешения исходных компонентов;
- 2) молярное соотношение $\text{H}_x\text{An} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O}$, определяющее выход сесквикарбоната натрия по реакциям (1)–(3);
- 3) температура разогрева реакционной массы.

На первой стадии получения СМС в шнековый смеситель подают солевую смесь с содержанием влаги 10–15 мас. % и при постоянном перемешивании вносят АБСК в течение 2–3 мин. После этого загружают расчетные количества кальцинированной соды, натрия двууглекислого и воды, необходимые для нейтрализации АБСК и синтеза гидратированных простых и двойных карбонатов натрия в соответствии с реакциями (1)–(3).



Функциональная схема получения СМС

В результате протекания экзопроцессов происходит разогрев реакционной массы до 50–55°C. Далее к полученной смеси добавляют оставшуюся часть кальцинированной соды, необходимой для нейтрализации щавелевой кислоты, и триполифосфат натрия, вследствие чего наблюдается снижение температуры до 40–45°C. При напылении на порошкообразную смесь раствора щавелевой кислоты реакционная масса вновь разогревается до 50–60°C. После этого полученную солевую композицию с целью охлаждения и кристаллизации кристаллогидратов солей выгружают и оставляют на «вызревание» в течение одних суток. Затем осуществляют грануляцию продукта в высокоскоростном смесителе-грануляторе, куда с этой целью подают жидкое стекло, отдушки и другие порошкообразные добавки.

По предложенной схеме на ОАО «БЗПИ» разработаны опытно-промышленные партии СМС общей массой 500 кг. Согласно рентгенофазовому анализу в составе СМС присутствуют следующие кристаллические фазы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaCl , Na_2SO_4 , $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Содержание сесквикарбоната натрия находится на уровне 15 мас. %, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 мас. %. Как показали результаты химического анализа, массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 составляет 2,7 мас. %, вследствие чего данное синтетическое моющее средство можно отнести к классу малофосфатных СМС.

В соответствии с результатами исследования физико-технических свойств, представленными в табл. 2, наработанный образец СМС представляет гранулированный сыпучий порошок. Высокая гигроскопическая точка на уровне 70% характеризует низкую его слеживаемость, что обусловлено наличием в составе СМС гидратированных карбонат- и фосфатсодержащих водорастворимых солей.

Таблица 2
Физико-технические свойства
опытного образца СМС

Показатели	Значение
Поверхностная активность*, мДж/(м ² ·%)	1680
Поверхностное натяжение*, Дж/м ²	0,29
Критическая концентрация мицеллообразования, мас. %	0,055
Моющая способность, %	95
Насыпная плотность, г/см ³	0,96
pH 1%-го раствора	10,2
Гигроскопическая точка, %	70,0
Содержание свободной влаги, мас. %	7,0
Преобладающий размер частиц, мкм	100–1000

* Поверхностную активность и поверхностное натяжение определяли для 1%-го раствора СМС.

По значению pH 1%-го раствора и содержанию свободной влаги данное моющее средство соответствует требованиям ГОСТ 25644. Моющая способность, обусловленная высокой поверхностной активностью раствора СМС, равной 1680 мДж/(м²·%), находится на уровне 95%, что также отвечает требованиям ГОСТ 25644.

Состав СМС в зависимости от соотношения исходных сырьевых компонентов может изменяться в пределах, приведенных в табл. 3.

Таблица 3
Содержание основных компонентов
разработанных малофосфатных СМС

Компонент	Содержание, мас. %
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	15,0–30,0
Сесквикарбонат натрия	10,0–20,0
Вода	
В том числе:	
свободная	5,0–10,0
кристаллогидратная	7,0–15,0
Оксалат натрия	до 5,0
Натриевая соль АБСК	до 6,0
NaCl	15–25
Na_2SO_4	15–25
Триполифосфат натрия	до 5,0

* В пересчете на безводный.

Таким образом разработанный процесс получения СМС включает три стадии, на одной из которых осуществляют смешение сырьевых компонентов, сопровождающееся процессами гидратации Na_2CO_3 , «сухой» нейтрализации щавелевой и алкилбензолсульфоновой кислот, кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; на второй – стабилизация состава солевой смеси за счет более полного протекания физико-химических превращений; на третьей – грануляция полученной солевой композиции, сочетаемая с введением требуемых активных добавок.

Заключение. Впервые на основе солевого отхода ОАО «БМЗ» разработан состав нового вида экологически-безопасного малофосфатного СМС, содержащего сесквикарбонат натрия. Установлено влияние технологических параметров процесса, позволяющих регулировать состав и физико-технические свойства СМС. Разработана технология получения моющего средства, которая может быть реализована на предприятиях Республики Беларусь, выпускающих порошкообразные синтетические моющие средства, в частности на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов).

Литература

1. Разработка состава солевой композиции для малофосфатных моющих средств / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 3. Химия и технология неорган. в-в. С. 64–69.
2. Ещенко Л. С., Лис А. В., Сумич А. И. Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества // Труды БГТУ. 2009. Серия III, Химия и технология неорган. в-в. С. 89–91.
3. Handbook of detergents / Ed.-in-Chief U. Zoller. Part F: Production Israel: CRC Press, 2009. 579 p.
4. Appel P. W. Modern methods of detergent manufacture // Journal of Surfactant and Detergents. 2000. Vol. 3, no. 3. P. 395–405.
5. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Особенности золь-гель превращений и кристаллизации фосфатов натрия в системе H_3PO_4 – жидкое стекло – H_2O // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 8. С. 1169–1173.
6. Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе H_3PO_4 – Na_2CO_3 – H_2O // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 5. С. 698–694.
7. 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.
8. Зимон А. Д., Лещенко И. Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 320 с.
9. Thermal decomposition of solid sodium sesquicarbonate, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ / M. C. Ball [et al.] // Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. Vol. 88, no. 4. P. 631–636.

References

1. Eshchenko L. S., Alekseev A. D., Sumich A. I., Zhuk G. M. Builder composition development for low-phosphatic detergents. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 64–69 (In Russian).
2. Eshchenko L. S., Lis A. V., Sumich A. I. Evaluation of the production of synthetic detergents and their quality. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2009, series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 89–91 (In Russian).
3. Handbook of detergents. Ed.-in-Chief U. Zoller. Part F: *Production Israel*: CRC Press, 2009. 579 p.
4. Appel P. W. Modern methods of detergent manufacture. *Journal of Surfactant and Detergents*. 2000, vol. 3, no. 3, pp. 395–405.
5. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Specific features of sol-gel transformation and crystallization of sodium phosphates in the H_3PO_4 – liquid glass – H_2O system. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2013, vol. 86, no. 8, pp. 1169–1173 (In Russian).
6. Sumich A. I., Eshchenko L. S. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in H_3PO_4 – Na_2CO_3 – H_2O system. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 5, pp. 698–694 (In Russian).
7. 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).
8. Zimon A. D. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow, Agar Publ., 2003. 320 p.
9. Ball M. C., Snelling Ch. M., Strachan A. N., Strachan R. M. Thermal decomposition of solid sodium sesquicarbonate, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans*. 1992, vol. 88, no. 4, pp. 631–636.

Информация об авторах

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

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

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ada@belstu.by

Жук Галина Михайловна – научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galm@belstu.by

Information about the authors

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

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

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Zhuk Galina Mikhaylovna – researcher, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galm@belstu.by

Поступила 03.03.2016