

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 661.185.6:648.18-492:66.091(043.3)

**Сумич
Андрей Иванович**

**ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МАЛОФОСФАТНЫХ
И БЕСФОСФАТНЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ
АГЛОМЕРАЦИОННЫМ СПОСОБОМ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Минск 2017

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии

Научный руководитель **Ещенко Людмила Семеновна**, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Шевчук Вячеслав Владимирович**, доктор химических наук, доцент, зав. отделом минеральных удобрений Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», член-корр. Национальной академии наук Беларуси

Меженцев Александр Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии Белорусского национального технического университета

Оппонирующая организация Белорусский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной и химической промышленности
ОАО «Белгорхимпром»

Защита состоится 28 декабря 2017 г. в 14.00 в аудитории 240, корпус 4 на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (8-017) 327-22-51, факс (8-017) 327-62-17.
E-mail: detergent@tut.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан « 27 » ноября 2017 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

 М.В. Дяденко

ВВЕДЕНИЕ

Повышение требований к экологической и санитарно-гигиенической безопасности синтетических моющих средств (СМС) обуславливает создание моющих средств нового поколения. Исходя из этого, в странах Западной Европы, США, Японии интенсивно проводятся исследования, направленные на разработку рецептур СМС, содержащих гипоаллергенные компоненты, фосфаты не выше 5 мас.% в пересчете на P_2O_5 , биоразлагаемые поверхностно-активные вещества (ПАВ), экологически-безопасные функциональные добавки.

Не менее актуальным является поиск альтернативных способов получения моющих средств, поскольку технология, основанная на распылительной сушке суспензии, является энергоемкой. Имеются немногочисленные данные, опубликованные в патентной литературе, о применении для получения СМС агломерационного способа, основанного на синтезе связующего в виде солей, образующегося в процессе взаимодействия протонсодержащих реагентов (кислоты H_xAn) с нейтрализующими (щелочными) веществами (карбонаты и силикаты щелочных металлов). В зарубежной литературе данный процесс называют «сухой» *нейтрализацией*, поскольку он протекает на поверхности щелочного реагента при относительно большом его избытке. При этом, как отмечают авторы, в системе $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ возможно образование смешанной соли угольной кислоты $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (сесквикарбоната натрия), являющегося гипоаллергенным, негигроскопичным соединением, способным оздоравливать природные водоемы.

Характеризуя производство моющих средств в Беларуси, следует отметить, что данный вид продукции получают, преимущественно, механическим смешением ингредиентов, обуславливающим неравномерное распределение компонентов в СМС, низкое содержание гранулированной фракции размером 0,1–1,0 мм, слеживание моющих средств. Высокая доля импортного сырья, повышающая себестоимость моющих средств, наличие фосфатов, превышающих европейские нормы, снижает конкурентоспособность данного вида продукции.

Таким образом, исследования, связанные с новым подходом к созданию технологии моющих средств и направленные на разработку физико-химических основ их получения, составов СМС, отвечающих современным требованиям, имеют важное как научное, так и практическое значение и являются актуальными.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь, научным направлениям кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологиче-

ский университет» и выполнялась в рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» (тема №ГБ 26-131 «Разработка физико-химических основ получения и составов алюмосиликофосфаткарбонатных материалов – нового типа многофункциональных наполнителей, ионообменников, сорбентов»), ГНТП «Химические технологии и производства» подпрограммы «Химические технологии и техника» (тема №БС 11-419, ИФЗ 11-420 «Разработать составы и технологию получения новых видов моющих средств целевого назначения»).

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – разработка агломерационного способа получения многокомпонентных солевых композиций, основанного на «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов в системах Na_2CO_3 (натриевое жидкое стекло) – H_xAn [H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH] – H_2O , и гранулированных мало-, бесфосфатных моющих средств на их основе.

Поставленная цель достигается путем решения следующих задач:

- обоснование выбора реагентов, их соотношений, условий процесса «сухой» нейтрализации, позволивших обеспечить синтез сырьевых компонентов, входящих в состав моющих средств;

- установление зависимости химического, фазового состава, выхода продуктов, образующихся при «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов в системах Na_2CO_3 – H_xAn – H_2O , натриевое жидкое стекло – H_3PO_4 – H_2O от природы, концентрации H_xAn (H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, H_2SO_4 , CH_3COOH), молярного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$, продолжительности процесса;

- исследование процессов фазообразования и физико-химических превращений, протекающих при агломерационном способе получения многокомпонентных солевых композиций, включающих смешанную соль угольной кислоты и являющихся основой СМС;

- исследование состава солевой смеси – отхода ОАО «Белорусского металлургического завода», образующегося в результате упаривания раствора, полученного при обессоливании регенерационных вод методом обратного осмоса, и разработка на его основе сульфатхлоридкарбонатсодержащей солевой композиции для моющих средств;

- установление зависимости между поверхностной активностью, критической концентрацией мицеллообразования, моющей способностью, физико-техническими свойствами и составом СМС, содержащих солевую смесь, гидратированный карбонат натрия, продукты «сухой» нейтрализации, функциональные добавки;

- проведение опытно-промышленных испытаний, разработка технологического режима и технологической схемы получения сыпучих гранулированных солевых композиций и сесквикарбонатсодержащих мало-, бесфосфатных синтетических моющих средств;

- разработка рецептур моющих средств, технических условий, технологических регламентов для производства безабразивного чистящего средства для посуды, синтетического моющего средства на ОАО «БЗПИ» (г. Борисов).

Объект исследования – агломерационный способ получения солевых композиций, включающий «сухую» нейтрализацию кислот (H_3PO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, H_2SO_4 , CH_3COOH) щелочными веществами (натриевое жидкое стекло, Na_2CO_3), и мало-, бесфосфатных моющих средств на их основе.

Предмет исследования – установление зависимости между составом солевых композиций, включающих продукты «сухой» нейтрализации, и свойствами моющих средств, полученных на их основе.

Научная новизна. Выявлены особенности топохимических превращений в жидкостном слое на поверхности карбоната натрия при «сухой» нейтрализации кислот в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ и впервые установлены закономерности фазообразования в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_x\text{An} - \text{H}_2\text{O}$. Определена зависимость между природой кислоты, молярными соотношениями реагентов и степенью конверсии Na_2CO_3 в смешанную соль угольной кислоты и предложен механизм ее образования при «сухой» нейтрализации. Разработаны физико-химические основы получения солевых композиций и на их основе мало-, бесфосфатных моющих средств, содержащих гипоаллергенный сесквикарбонат натрия. Показано, что образующиеся при «сухой» нейтрализации H_xAn соли играют роль связующего при агрегации частиц.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

– разработка агломерационного способа, основанного на «сухой» нейтрализации кислот нейтрализующими веществами в системах Na_2CO_3 (натриевое жидкое стекло) – H_xAn (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH) – H_2O , позволяющего целенаправленно получать гранулированные сыпучие солевые композиции для моющих средств, включающие карбонатсодержащие фазы (NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n - 1,7$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и, в зависимости от природы H_xAn , соли кислот $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n - 2, 7, 12$), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n - 8, 12$), $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 , играющих роль связующего в агрегации частиц;

– закономерности образования смешанной соли угольной кислоты ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при «сухой» нейтрализации H_xAn в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, особенности топохимических превращений, связанных с гидратацией и гидролизом Na_2CO_3 , нейтрализацией кислот, взаимодействием CO_2 с Na_2CO_3 , явившиеся основанием для разработки состава солевых композиций с регулируемым содержанием свободной воды (не более 10–11 мас.%), сесквикарбоната натрия (22–64 мас.%), как гипоаллергенного, негигроскопического соединения, цитратов (23–35 мас.% $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ацетатов (31–38 мас.% $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), способствующих умягчению воды, регулированию pH моющих растворов, и создания на их основе базовых многокомпонентных солевых композиций для моющих средств с содержанием фосфатов в пересчете на P_2O_5 не более 5,0 мас.%;

– зависимости свойств моющих средств (гигроскопическая точка, сыпучесть, моющая способность, гранулометрический состав) от массового соотношения в их составе карбонатсодержащих фаз, солей кислот, хлорид-сульфатсодержащей смеси (отход, образующийся при выпарке регенераци-

онных вод), в соответствии с которыми оптимизирован состав, разработаны рецептуры для создания гранулированных мало- и бесфосфатных моющих средств с насыпной плотностью 0,77–0,93 г/см³, сыпучестью 100–115%, моющей способностью 90–100%, размером гранул 0,1–1,0 мм, содержанием фосфатов 0–5 мас.% в пересчете на P₂O₅;

– результаты опытно-промышленных испытаний и технология моющих средств, позволившие разработать технические условия, промышленные регламенты, обеспечившие внедрение: безабразивного чистящего средства с поверхностной активностью моющего раствора 419,0 мДж/(м²·%), чистящей способностью 100%, сыпучестью 100%; гранулированного малофосфатного моющего средства с поверхностной активностью и критической концентрации мицеллообразования моющего раствора 290,0–293,0 мДж/(м²·%) и 0,055–0,065 мас.%, соответственно, моющей способностью 94–98%, преобладающим размером гранул 0,1–1,0 мм, сыпучестью 105–115%.

Личный вклад соискателя заключался в непосредственном участии в постановке цели и решении задач исследований, разработке методологии исследований, их проведении и интерпретации результатов, обобщении и формулировке основных положений и выводов, подготовке публикаций и заявок на выдачу патентов, представлении результатов на конференциях, разработке научно-технической документации. Научный руководитель осуществлял научное руководство, определял направление исследований, принимал участие в обсуждении и обобщении основных научных результатов работы и опытно-промышленных испытаний, в подготовке научных публикаций. Соискатель участвовал в проведении всех опытно-промышленных испытаний и освоении новых технологических процессов, представленных в диссертации.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследований, включенные в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на республиканских и международных конференциях и семинарах: VI конкурсе проектов молодых ученых, г. Москва (Россия), 2012 (1-е место); конкурсе «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», г. Санкт-Петербург (Россия), 2015 (2-е место); 5-й Международной конференции по химии и химическому образованию, г. Минск (Беларусь), 2010; международном семинаре по науке и технологии Корея – Беларусь, г. Минск (Беларусь), 2010; Научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, 2009 – 2017 гг. За работу «Исследование процесса и продуктов золь-гель превращений в силикатфосфатной системе» решением Президиума Национальной академии наук Беларуси от 24.12.2008 (№ 74) присуждена премия имени В.Ф. Купревича.

Опубликованность результатов диссертации. По теме диссертации опубликовано 31 научная работа: в том числе 13 статей в научных изданиях, включенных в Перечень научных изданий, утвержденных ВАК Беларуси (5,65 авторских листа), 7 статей в сборниках материалов и докладов конференций и других журналах, 11 тезисов докладов на конференциях. Общий

объем публикаций составил 7,17 авторских листов. Оригинальность составов и способов их получения защищена 5 патентами Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 274 страницы, в том числе 135 страниц занимают приложения. Библиографический список на 16 страницах насчитывает 164 наименования, включая 36 публикаций соискателя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе на основании обзора литературных данных, проанализирован состав солевых композиций (СК), как основы синтетических моющих средств. Обоснованы принцип выбора оптимального состава СК и целесообразность применения смешанной соли угольной кислоты – сесквикарбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являющегося гипоаллергенным соединением, способствующим оздоровлению водоемов. Приведены сведения о способах его получения, структурном подобии кристаллическим решеткам Na_2CO_3 , NaHCO_3 . Отмечена актуальность разработки менее энергоемких по сравнению с распылительной сушкой способов получения СМС. Охарактеризован агломерационный способ, основанный на агрегации частиц твердой фазы в присутствии связующих. В зарубежной литературе отмечено, что роль связующего могут выполнять соли кислот, образующиеся при «сухой» нейтрализации в системах щелочной реагент – кислота (H_xAn) – вода. Однако, несмотря на научную и практическую значимость агломерационного способа, включающего «сухую» нейтрализацию, сопровождающуюся образованием не только связующего, но и смешанной соли угольной кислоты $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипоаллергенное, несслеживающееся, способное к оздоровлению природных водоемов соединение), сведения о его физико-химических основах и применении в производстве СМС крайне ограничены.

Исходя из обобщения и анализа данных, опубликованных в мировой литературе, актуальности проблемы разработки составов моющих средств, отвечающих современным требованиям санитарно-гигиенической и экологической безопасности, и способа их получения, обоснована цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описана методология работы: методика эксперимента и методы исследования. Получение солевых композиций и моющих средств на их основе проводили в лабораторном блендере (мощность 600 Вт) при интенсивном перемешивании реакционной массы и распылении жидкой фазы с расходом 2,5–7,5 мл/мин. При взаимодействии кальцинированной соды с растворами протонсодержащих реагентов определяли объем выделяющегося CO_2 и изменение температуры реакционной смеси. Охарактеризованы методы определения физико-технических свойств получаемых продуктов: моющей, чистящей способности, критической концентрации мицеллообразова-

ния, поверхностной активности водных растворов моющих средств, гигроскопической точки, сыпучести, насыпной плотности, содержания нерастворимого остатка. Приведено описание методов физико-химического анализа (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, спектрофотометрия), применяемых для определения химического, фазового состава полученных солевых композиций и моющих средств на их основе.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса получения солевых композиций для синтетических моющих средств агломерационным способом на основе «сухой» нейтрализации, протекающей на твердой поверхности карбоната натрия в жидкостном слое, как показано на рисунке 1. Одной из задач работы явилось установление закономерностей фазообразования, в частности, формирования кристаллической фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при «сухой» нейтрализации органических и неорганических кислот, что позволило определить составы сесквикарбонатсодержащих солевых композиций. В работе использовали различные по основности и

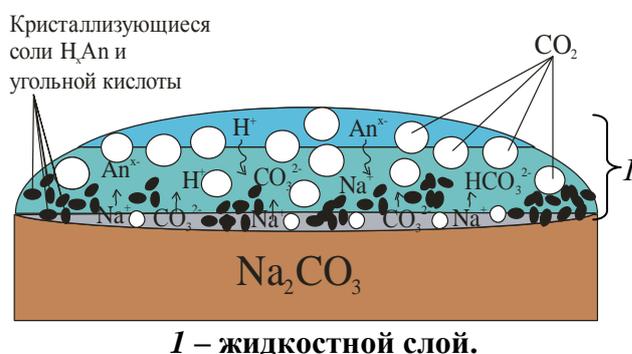


Рисунок 1 – Модель взаимодействия H_xAn на поверхности Na_2CO_3

силе кислоты – H_3PO_4 , H_2SO_4 , CH_3COOH , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, щелочные вещества – Na_2CO_3 , натриевое жидкое стекло. Массовое соотношение Т/Ж в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_x\text{An} - \text{H}_2\text{O}$, определяющее состояние реакционной массы, т.е. влажность, сыпучесть, составляло 1,1–3,2. Диапазон исследуемых молярных соотношений $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An}$ для трехосновных H_3PO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, двухосновной H_2SO_4 и одноосновной

CH_3COOH кислот составил 4,0–10,5, 2,5–6,7 и 1,5–2,0, соответственно. Соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ регулировали концентрацией кислоты. Содержание воды в растворе H_xAn отвечало расчетному количеству, необходимому для образования кристаллогидратов солей соответствующих кислот. Вследствие протекания в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_x\text{An} - \text{H}_2\text{O}$ ряда экзотермических процессов, таких как гидратации карбоната натрия, нейтрализации, кристаллизации фаз, независимо от типа кислоты, происходит разогрев реакционной смеси до 40–50°C в пересчете на 1 моль Na_2CO_3 и выделение CO_2 .

В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ согласно результатам рентгенофазового анализа продуктов, содержание карбонатных фаз NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ достигает 82 мас.% при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4=10,5$. Основную долю среди карбонатных соединений составляет смешанная соль $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сесквикарбонат натрия), выход которой увеличивается с повышением содержания H_2O в системе. Установлено, что с повышением массовой доли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе продуктов синтеза, содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaHCO_3 падает. Показано, что при «сухой» нейтрализации H_3PO_4 карбонатом натрия образуются фосфаты натрия как состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 7, 12$), так и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8, 12$).

Максимальный выход сесквикарбоната натрия, равный 99% и отвечающий содержанию в составе продуктов «сухой» нейтрализации 64 мас.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, достигается при расходе 2 моля Na_2CO_3 и 1/3 моля H_3PO_4 на образование 1 моля $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ согласно суммарному уравнению



Исходя из экспериментальных данных, общее содержание кристаллизационной воды в продуктах синтеза составляет 17–30 мас.%, из них 6–12 мас.% входит в состав карбонатсодержащих соединений ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 5–22 мас.% – в состав фосфатов натрия. Доля химически связанной воды в составе NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 2–4 мас.%, свободной – на уровне 10 мас.%.

Продукты «сухой» нейтрализации представляют агломерированный порошок с размером гранул преимущественно 0,106–1,0 мм, насыпной плотностью 1,0 г/см³, рН 1% раствора 10,3–10,4, сыпучестью 76–115% в зависимости от содержания H_2O , гигроскопической точкой – 65–70%. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям поверхностный слой гранул состоит из фосфатов натрия, кристаллизующихся на поверхности частиц Na_2CO_3 . С ростом содержания в продуктах фосфатов натрия, играющих роль связующего при агрегировании частиц, отмечается увеличение доли крупной фракции размером 0,1–1,0 мм. Максимальное содержание фосфатов в пересчете на P_2O_5 находится на уровне 9,0–10,0 мас.%.

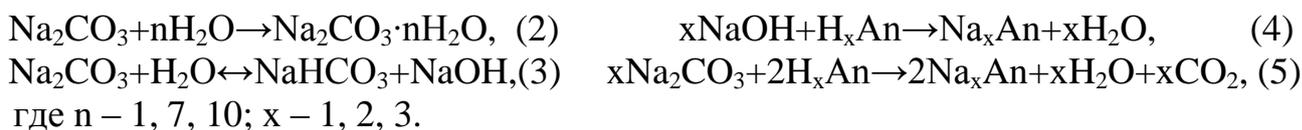
В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) - \text{H}_2\text{O}$ на долю карбонатсодержащих фаз $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 7$), NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приходится 75–77 мас.%. Показано, что с ростом количества воды в исследуемой системе от 1 до 3 моль на 1 моль Na_2CO_3 наблюдается увеличение доли сесквикарбоната натрия с 23 до 62 мас.%, степень конверсии Na_2CO_3 при этом увеличивается с 36 до 86%. Производные лимонной кислоты представлены цитратом натрия состава $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержание которого находится на уровне 23–35 мас.%. Значительная доля свободной H_2O при смешении Na_2CO_3 с раствором $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ расходуется на образование не только $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Содержание свободной воды в продуктах «сухой» нейтрализации лимонной кислоты не превышает 5 мас.%. Карбонатцитратсодержащие солевые композиции являются гранулированными продуктами, в которых гранулы с размером 0,106–1,0 мм составляют 55–63%. Доля мелкой фракции с размером менее 0,106 мм находится на уровне 11–32%, гранул с размером более 1 мм – 13–26%. В отличие от продуктов, полученных в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, содержание в карбонатцитратсодержащих солевых композициях крупной фракции на 11–23% выше, что обусловлено увеличением количества связующего в виде цитрата натрия. Насыпная плотность солевых композиций равна 0,65–0,75 г/см³, сыпучесть, в зависимости от содержания свободной H_2O , 74–102%.

В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ выход сесквикарбоната натрия достигает 34–44% в зависимости от концентрации CH_3COOH . Содержание карбонатов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находится на уровне 62–69 мас.%, ацетатов в виде одной кристаллической фазы $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 31-38$ мас.%. Отмечена аналогичная зависимость, как и в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 [\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] - \text{H}_2\text{O}$, доли карбонатсодержащих фаз от содержания воды: с уменьшением концентрации CH_3COOH , выход сесквикарбоната натрия растет, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 падает. Максимальный выход $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равный 44%, достигается при молярном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 3,5$, что соответствует содержанию CH_3COOH в растворе 30,0 мас.%. Увеличение доли воды в системе за счет уменьшения концентрации кислоты приводит к образованию пастообразной массы. Показано, что содержание свободной воды для карбонатацетатсодержащих солевых композиций сравнительно выше, чем для продуктов, полученных при «сухой» нейтрализации лимонной кислоты, и находится на уровне 6–11 мас.% в зависимости от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Содержание кристаллизационной воды в составе $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет 12,0–15,0 мас.%, а в карбонатсодержащих соединениях – 7,0–10,0 мас.%. Продукты «сухой» нейтрализации уксусной кислоты гранулированы: содержание фракции 0,106–1,0 мм находится на уровне 70–82%. На долю частиц с размером менее 0,106 мм приходится 17–27%. С увеличением содержания ацетата натрия, являющегося связующим, количество гранул с размером 0,106–1,0 мм закономерно увеличивается. Сыпучесть увеличивается с уменьшением массовой доли свободной H_2O и составляет 100% при содержании H_2O , равном 6,0 мас.%. Гигроскопическая точка при этом составляет 64%.

В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ карбонатсодержащие соединения, как и при «сухой» нейтрализации H_3PO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH , представлены кристаллическими фазами $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержание сесквикарбоната натрия, в зависимости от условий нейтрализации, составляет 20–30 мас.%, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 50-60$ мас.%. Характерной особенностью для данной системы является наличие в продуктах синтеза, помимо Na_2SO_4 , смешанной соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 -$ буркеита, содержание которого равно 5–10 мас.%. Образование буркеита обусловлено совместной кристаллизацией Na_2CO_3 и Na_2SO_4 вследствие близкой их растворимости, равной 39,7 и 40,8 г/100 г H_2O при 25°C, соответственно. Отмечена зависимость содержания карбонат- и сульфатсодержащих фаз в продуктах синтеза от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$: при соотношении 3,0 и выше, доля фаз $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 увеличивается, а $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 закономерно уменьшается. Показано, что увеличение содержания H_2O приводит к снижению доли сесквикарбоната натрия, что не характерно для ранее исследуемых систем. Основная доля воды, поступающая с раствором H_2SO_4 , расходуется на образование $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Общая потеря массы образцов при 40°C не превышает 1,0 мас.%. Продукты синтеза, полученные при «сухой» нейтрализации H_2SO_4 , представляют сыпучий порошок со сферическими эллипсоидными

гранулами с преобладающим размером 0,106–1,0 мм. Гигроскопическая точка находится на уровне 69–72%.

Основные закономерности фазообразования при «сухой» нейтрализации H_xAn карбонатом натрия. Как было показано, в исследуемых системах $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ при массовом соотношении Т/Ж=1,1–3,2 процесс «сухой» нейтрализации происходит на поверхности твердой фазы (рисунок 1) и сопровождается частичным ее растворением с параллельным протеканием реакций гидратации, гидролиза, нейтрализации, согласно уравнениям:



Поскольку нейтрализация H_xAn , гидратация Na_2CO_3 сопровождается интенсивным выделением тепла, происходит разогрев реакционной смеси до 40–50°C в пересчете на 1 моль Na_2CO_3 , приводящий к резкому увеличению растворимости карбоната натрия (с 21,8 до 47,3 г/100 г H_2O при 20 и 50°C, соответственно) и накоплению в жидком слое на поверхности карбоната натрия ионов Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , что показано на рисунке 2. Газообразный CO_2 , выделяющийся в соответствии с уравнением (5), диффундирует через жидкостной поверхностный слой, частично взаимодействует с карбонат-анионами, образуя при этом HCO_3^- в соответствии с уравнением:



Вследствие этого степень выделения CO_2 , рассчитанная как отношение объема CO_2 в газовой фазе, определенного газовольметрически, к объему CO_2 , рассчитанному по уравнению (5), не превышает 40%. Образование дополнительного количества HCO_3^- -ионов по уравнению (6) способствует дости-

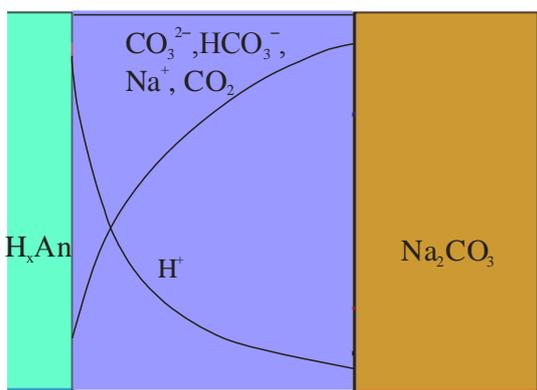


Рисунок 2 – Изменение концентрации ионов H^+ и Na^+ , CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- в пограничном жидком слое

жению в жидком слое эквимольного соотношения HCO_3^{2-}/CO_3^{2-} , обуславливающего образование смешанной соли угольной кислоты. Данные процессы характерны для всех исследуемых кислот H_xAn . Насыщение и пересыщение жидкостного слоя на поверхности карбоната натрия солями угольной и других кислот определяется их растворимостью, зависящей от температуры. Вследствие этого толщина жидкостного слоя будет увеличиваться с повышением температуры и уменьшаться, за счет кристаллизации солей, при ее снижении. При этом будет изменяться сыпучесть продуктов, зависящая от соотношения жидкой и твердой фаз, т.е. насыщенного раствора и образующихся кристаллогидратов в по-

жению в жидком слое эквимольного соотношения HCO_3^{2-}/CO_3^{2-} , обуславливающего образование смешанной соли угольной кислоты. Данные процессы характерны для всех исследуемых кислот H_xAn . Насыщение и пересыщение жидкостного слоя на поверхности карбоната натрия солями угольной и других кислот определяется их растворимостью, зависящей от температуры. Вследствие этого толщина жидкостного слоя будет увеличиваться с повышением температуры и уменьшаться, за счет кристаллизации солей, при ее снижении. При этом будет изменяться сыпучесть продуктов, зависящая от соотношения жидкой и твердой фаз, т.е. насыщенного раствора и образующихся кристаллогидратов в по-

верхностном жидкостном слое. Показано влияние температуры на сыпучесть реакционной смеси, заметное увлажнение которой и снижение сыпучести наблюдается при температурах выше 50°C.

Скорость взаимодействия Na_2CO_3 с H_xAn зависит как от концентрации кислоты, температуры, так и площади, доступной для смачивания карбоната натрия. Показано, что с увеличением расхода кислоты поверхность смачивания и, следовательно, скорость взаимодействия растут, что резко снижает продолжительность разогрева реакционной массы в результате протекания экзотермических процессов. Ввиду уменьшения доступной поверхности за счет кристаллизации на межфазной поверхности солей кислот и наличия, в связи с этим, диффузионных торможений, скорость процесса во времени уменьшается и повышения температуры не наблюдается.

Установленную зависимость выхода смешанной соли угольной кислоты от содержания H_2O , представленную на рисунке 3, можно объяснить снижением молярного соотношения $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} < 1,0$ в жидкостном слое при уменьшении доли H_2O как за счет реакции (3), так и кристаллизации NaHCO_3 . Отмечено, что в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) - \text{H}_3\text{PO}_4$ выход

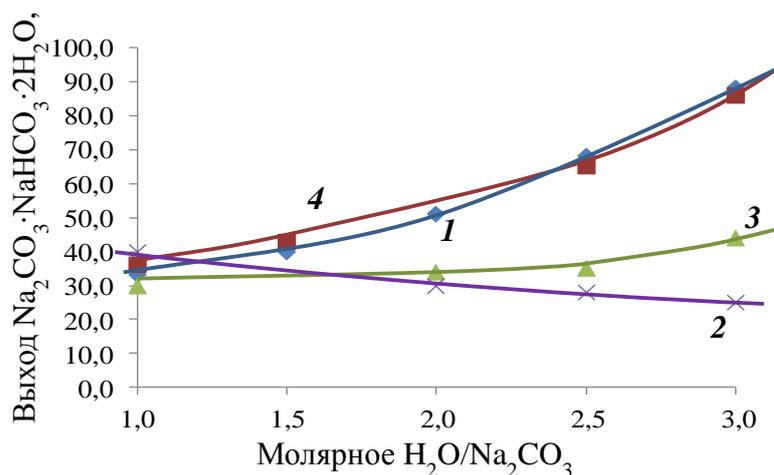


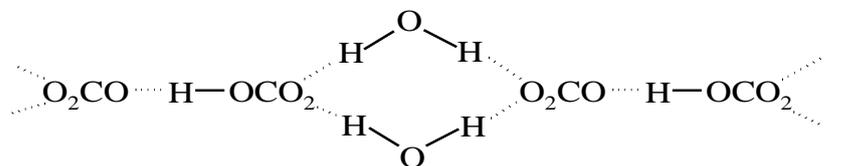
Рисунок 3 – Влияние молярного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ на выход $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_x\text{An} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{An} - \text{H}_3\text{PO}_4$ (1), H_2SO_4 (2), CH_3COOH (3), $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ (4)

сесквикарбоната натрия растет, что связано с увеличением активности кислот, способствующей повышению концентрации HCO_3^- в пограничном жидкостном слое вследствие реакций (5) и (6). Сравнительно невысокий выход сесквикарбоната натрия в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ обусловлен высокой активностью растворов серной кислоты и, вследствие этого, полным разложением

гидрокарбоната натрия и снижением доли ионов HCO_3^- в жидкостном слое. Помимо этого более низкое содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть связано и с образованием в системе смешанной соли – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ и уменьшением количества карбоната натрия, конвертируемого в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Образование и формирование структуры сесквикарбоната натрия может происходить и посредством перестройки первичной структуры Na_2CO_3 вследствие структурного подобия кристаллических решеток $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известно, что особенностью структуры Na_2CO_3 является координационная ненасыщенность катионов Na^+ , расположенных в одной плоскости с CO_3^{2-} -анионами и склонных к замещению на

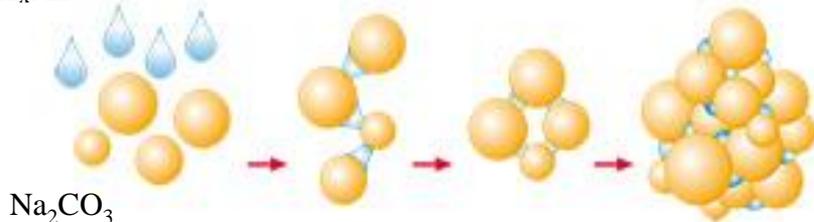
протон H^+ . Можно предположить, что при «сухой» нейтрализации ввиду частичного растворения Na_2CO_3 и, вследствие этого, дестабилизации его первичной структуры, возможно проникновение по структурным дефектам протонов H^+ и замещение ими катионов Na^+ . В результате образуются димеры $O_2CO \cdots H-OCO_2$, которые посредством молекул воды объединяются в бесконечные анионные слои следующего вида



Данные анионные слои связываются друг с другом межслоевыми катионами Na^+ , формируя при этом слоистую моноклинную структуру двойной соли $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$.

Экспериментально показано, что наряду с физико-химическими процессами при «сухой» нейтрализации происходит и агломерация частиц благодаря образованию связующего. По мере нейтрализации H_xAn и насыщения жидкостного слоя солями кислот вязкость и количество связующего увеличивается, что, согласно известным данным, приводит к росту деформируемости твердых частиц и их агрегированию. В результате формируются гранулы в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 4, преимущественно, размером 0,106–1,0 мм. При этом, чем больше образуется связующего, тем выше степень насыщения им порошкообразной реакционной массы и, следовательно, доля крупной фракции размером более 1,0 мм. Известно, что при связывании свободной воды в кристаллизационную происходит цементация образующихся солевых мостиков и упрочнение связей между частицами, что

H_xAn



Na_2CO_3

обуславливает стабилизацию структуры гранул.

В работе исследованы особенности образования сыпучих порошкообразных солевых композиций при нейтрализации ортофосфорной кислоты жидким натриевым

Рисунок 4 – Схема образования агломерата при нейтрализации H_xAn карбонатом натрия

стеклом с силикатным модулем 2,9–3,0. Определены условия образования золя, геля, суспензии и отверждения системы при прямом (к жидкому стеклу подавали раствор кислоты) и обратном (к раствору кислоты подавали жидкое стекло) смешении реагентов. Отмечено, что переход золя в гель, скорее всего, связан с наличием электролита концентрацией не менее 0,2–0,3 моль-экв/л, которым является раствор фосфата натрия, содержащий 0,38–0,52 моль/л Na_2HPO_4 в зависимости от молярного соотношения реагентов. Показано, что переход продуктов в порошкообразное сыпучее состояние происхо-

дит в результате кристаллизации $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, при которой до 55% воды, поступающей с жидкими реагентами, связывается в кристаллизационную, а остальная часть находится в виде свободной и адсорбированной кремнегелем.

Четвертая глава посвящена разработке качественного и количественного состава солевых композиций и технологии моющих средств на их основе. Солевая композиция по своему назначению и преобладающему содержанию является основой моющих средств или базовой солевой композицией (БСК). Для разработки БСК использовали продукты «сухой» нейтрализации, в частности, карбонатфосфатсодержащие солевые композиции (КФ-СК), и NaCl , Na_2SO_4 , входящие в состав влажной солевой смеси, образующейся при регенерации промышленных вод на ОАО «Белорусский металлургический завод» (ОАО «БМЗ»). Согласно исследованиям, содержание Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , H_2O в солевой смеси непостоянно и находится на уровне 50–60, 25–34, 2,0–2,5, 10,0–15,0 мас.%, соответственно. Показано, что по мере добавления к влажной солевой смеси кальцинированной соды отмечается разогрев массы до 30–35°C вследствие протекания гидратации Na_2CO_3 . Установлено, что образование сухого сыпучего продукта в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ происходит при молярных соотношениях в пересчете на $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$, не превышающих 1,0. Рассчитаны расходные коэффициенты солевой смеси, содержащей 15 мас.% H_2O , и кальцинированной соды для получения сыпучей сульфатхлоридкарбонатсодержащей солевой композиции (СХК-СК), содержащей 46–48 мас.% смеси Na_2SO_4 и NaCl , 47–49 мас.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и до 3 мас.% свободной H_2O . Данная солевая композиция (СХК-СК) и КФ-СК явились основой для разработки состава БСК и моющих средств.

Для получения БСК дополнительно использовали кальцинированную соду, а также традиционно используемые жидкое натриевое стекло, метасиликат натрия девятиводный. С целью повышения сыпучести порошкообразного продукта применяли карбамид. В качестве анионоактивных ПАВ служила натриевая соль алкилбензолсульфоновой кислоты, образующаяся при нейтрализации алкилбензолсульфоновой кислоты (АБСК) карбонатом натрия. Неионогенным ПАВ явился синтанол. Количество ПАВ, карбамида и других функциональных добавок было постоянным и в сумме составляло, согласно известным данным 7,5–8,0 мас.%.

Для оптимизации состава БСК, на основе которой получали синтетическое моющее средство, использовали метод полного факторного эксперимента типа 2^3 для факторов X_1 , X_2 и X_3 – массовое соотношение СХК-СК/КФ-СК, массовая доля жидкого стекла и метасиликата натрия девятиводного по отношению к массе СМС, соответственно. Контролируемыми параметрами явилась поверхностная активность Y_1 (мДж/м²·%), которая определяет моющую способность СМС, и гигроскопическая точка Y_2 (%), характеризующая склонность к слеживанию моющего средства. Определены уровни факторов и интервалы варьирования, с учетом которых составлена матрица планирования и рассчитаны расходные нормы компонентов для получения образцов

моющих средств. Для определения функциональной зависимости между указанными факторами и функцией Y использовали регрессионный анализ, для чего применяли полином второй степени. Найдены значимые коэффициенты регрессии и составлены уравнения, устанавливающие взаимосвязь между Y_1 , Y_2 и X_1 , X_2 , X_3 :

$$Y_1 = 170,45 - 11,24X_1 - 2,99X_2 - 3,07X_1 \cdot X_2 + 2,45X_1 \cdot X_2 - 5,3X_2 \cdot X_3 - 20,05X_1^2 + 37,63X_3^2, \quad (7)$$

$$Y_2 = 68,19 + 0,68X_1 - 0,9X_3 + 0,28X_1 \cdot X_3 + 0,54X_2 \cdot X_3 - 0,3X_1^2 + 0,53X_2^2 - 1,03X_3^2. \quad (8)$$

Показано, что влияние факторов X_1 – X_3 неоднозначно, с ростом доли СХК-СК в составе БСК поверхностная активность моющего раствора снижается, а гигроскопическая точка увеличивается. Аналогичная закономерность характерна и для фактора X_2 , отражающего влияние содержания жидкого стекла на Y_1 и Y_2 . Повышение в составе БСК массовой доли метасиликата натрия, способствующего устранению жесткости воды и усилению вследствие этого действия ПАВ, приводит к увеличению поверхностной активности моющего раствора. Однако, при этом снижается гигроскопическая точка. Установлено, что зависимость поверхностной активности от X_1 , X_2 при фиксированном значении X_3 носит экстремальный характер (рисунок 5). Определены оптимальные значения факторов X_1 (0,55–0,75),

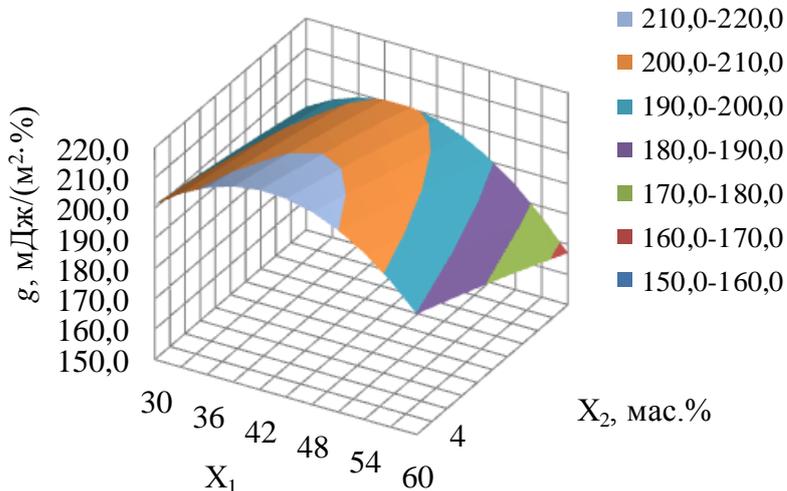


Рисунок 5 – Влияние содержания жидкого стекла (X_2) и массового соотношения СХК-СК/КФ-СК (X_1) на поверхностную активность (g , мДж/(м²·%)) при массовой доле девятиводного метасиликата натрия, равной $X_3=4,0$

приводит к увеличению поверхностной активности моющего раствора. Однако, при этом снижается гигроскопическая точка. Установлено, что зависимость поверхностной активности от X_1 , X_2 при фиксированном значении X_3 носит экстремальный характер (рисунок 5). Определены оптимальные значения факторов X_1 (0,55–0,75),

X_2 (9,0–12,0 мас.%) и X_3 (4,0–6,0 мас.%), при которых достигаются максимальный показатель поверхностной активности моющего раствора на уровне 200–210 мДж/(м²·%) и гигроскопическая точка 68–70%. Величина поверхностной активности моющего раствора и критическая концентрация мицеллообразования ($ККМ$) непосредственно характеризуют моющую способность СМС, выраженную через степень отстирывания тканей, что показано на рисунке 6.

При оптимальных значениях факторов X_1 , X_2 и X_3 получен опытный образец СМС и определены его свойства. Моющее средство относится к классу малофосфатных СМС, является сыпучим, гранулированным. Содержание фосфатов в пересчете на P_2O_5 – не более 3,0 мас.%, гипоаллергенного соединения $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ – 28,0 мас.%.

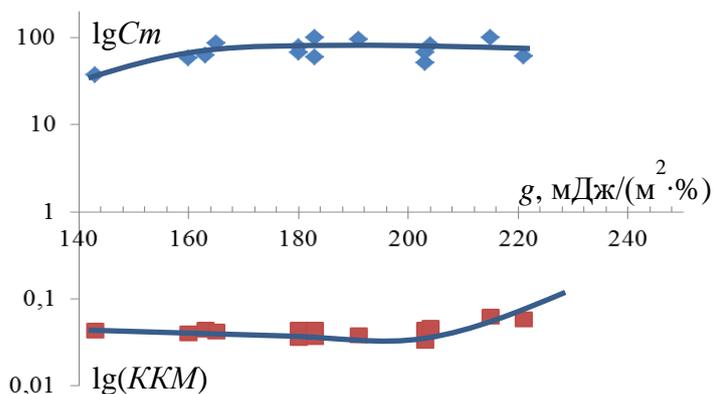


Рисунок 6 – Зависимость степени отстирывания (Cm) и KKM от поверхностной активности (g) 1%-го моющего раствора

кислот при условиях максимального выхода сесквикарбоната натрия. Получены солевые композиции и моющее средство на их основе при X_1 , X_2 , X_3 , равных 0,60, 10,5 и 5,0, соответственно. Дополнительно, в состав СМС вводили комплексообразователь под торговым названием «Акремон», представляющий сополимер на основе акриловой, метакриловой и малеиновой кислот в количестве 1 мас.%. В отличие от малофосфатного СМС, полученные бесфосфатные моющие средства характеризуются содержанием карбоната натрия в виде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на уровне 19–38 мас.%, сесквикарбоната натрия – 12–28 мас.% в зависимости от активности кислоты. Показано, что физико-технические свойства и моющая способность исследуемых бесфосфатных СМС сравнимы с малофосфатными, кроме более высокой насыпной плотности, равной 0,88–0,93 г/см³.

Анализ и обобщение экспериментальных данных позволили разработать рецептуру для базовой солевой композиции и моющего средства на ее основе, включающую реакционно-способные компоненты – кислоты, отход – солевую смесь, состоящую из Na_2SO_4 , NaCl , карбамид и другие функциональные добавки.

Отработка технологического режима процесса получения моющего средства в промышленных условиях. Опытно-промышленные испытания проводили на ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий» (ОАО «БЗПИ») в цехе моющих средств с целью отработки технологического режима процесса получения малофосфатных, бесфосфатных СМС с учетом фактора масштабности. Основной задачей явилось установление влияния температуры, достигаемой в реакционной массе в результате протекания указанных ранее процессов, на ее влажность и сыпучесть. Получение моющих средств агломерационным способом осуществляли на промышленном оборудовании, каким явился тихоходный двухвалковый смеситель периодического действия ЗЛ–250 и высокоскоростной смеситель-гранулятор типа ФКМ (Германия). Отработку условий получения и состава СМС производили на основе рецептуры, разработанной с учетом установленных оптимальных массовых соотношений между сырьевыми компонентами. В качестве H_xAn использовали H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Варьируемыми факторами явились последо-

слеживаемость полученного СМС в зимнее время не отмечена. По моющей способности и рН 1% раствора малофосфатное моющее средство отвечает требованиям ГОСТ 25644.

Установлены оптимальные значения факторов X_1 , X_2 , X_3 для получения БСК на основе продуктов «сухой» нейтрализации серной, лимонной и уксусной

вательность ввода исходных сырьевых компонентов и их массовые соотношения, интенсивность смешения (тип смесителя). Опытные партии БСК и СМС на их основе получали как последовательно в двух смесителях – шнековом и смесителе-грануляторе, так и в одном – смесителе-грануляторе. Полученные солевые композиции подвергали промежуточному охлаждению с последующим получением на их основе СМС, которые классифицировали на сите с размером ячеек 2–3 мм.

Процесс получения опытных партий малофосфатных СМС на указанном выше производственном оборудовании в отличие от лабораторного, имеет отличительные признаки, связанные с сильным разогревом реакционной массы и повышением температуры до 80–90°C, образованием при этом влажной тестообразной массы. При охлаждении, сопровождающемся кристаллизацией солей на поверхности частиц карбоната натрия, образуется сыпучий гранулированный продукт. Введение кислоты в количестве 35% от расходной нормы снижает температуру в шнековом смесителе до 65–70°C. После охлаждения и дальнейшей «сухой» нейтрализации расчетного количества H_3PO_4 содой, введения метасиликата натрия девятиводного, жидкого стекла и функциональных добавок в смесителе-грануляторе температура составила 50–60°C. Продукт представлял собой слегка увлажненную порошкообразную массу сыпучестью 75–85%, которую из смесителя-гранулятора подавали на сито. После охлаждения сыпучесть повышалась и при температуре 25–30°C составила 105–107%.

Получение опытных партий бесфосфатных моющих средств с применением твердых лимонной и щавелевой кислот показало, что в этом случае температура реакционной массы в шнековом смесителе не превышает 65–70°C за счет протекания одновременно двух процессов: эндотермического – растворения кислоты в H_2O , и экзотермического – ее нейтрализации. По этой причине при замене до 65% ортофосфорной кислоты щавелевой или лимонной наблюдалось снижение температуры солевой композиции на стадии «сухой» нейтрализации до 65–70°C, что обеспечило ее выгрузку из шнекового смесителя для охлаждения и последующего получения на ее основе СМС.

Обобщение и анализ результатов опытно-промышленных испытаний процесса получения малофосфатных, бесфосфатных моющих средств на оборудовании ОАО «БЗПИ» позволило установить условия образования сыпучих, гранулированных продуктов с содержанием сесквикарбоната натрия на уровне 25–30 мас.% и сделать следующие рекомендации для их промышленного производства:

1. раздельное осуществление процессов, протекающих с выделением тепла, в частности, гидратации соды, «сухой» нейтрализации H_xAn ;
2. промежуточное или непрерывное охлаждение в процессе получения солевых композиций;
3. двухстадийный процесс получения СМС: последовательно в шнековом смесителе и далее – в скоростном смесителе-грануляторе;
4. введение ПАВ на первой стадии получения солевых композиций для их равномерного распределения в моющих средствах;

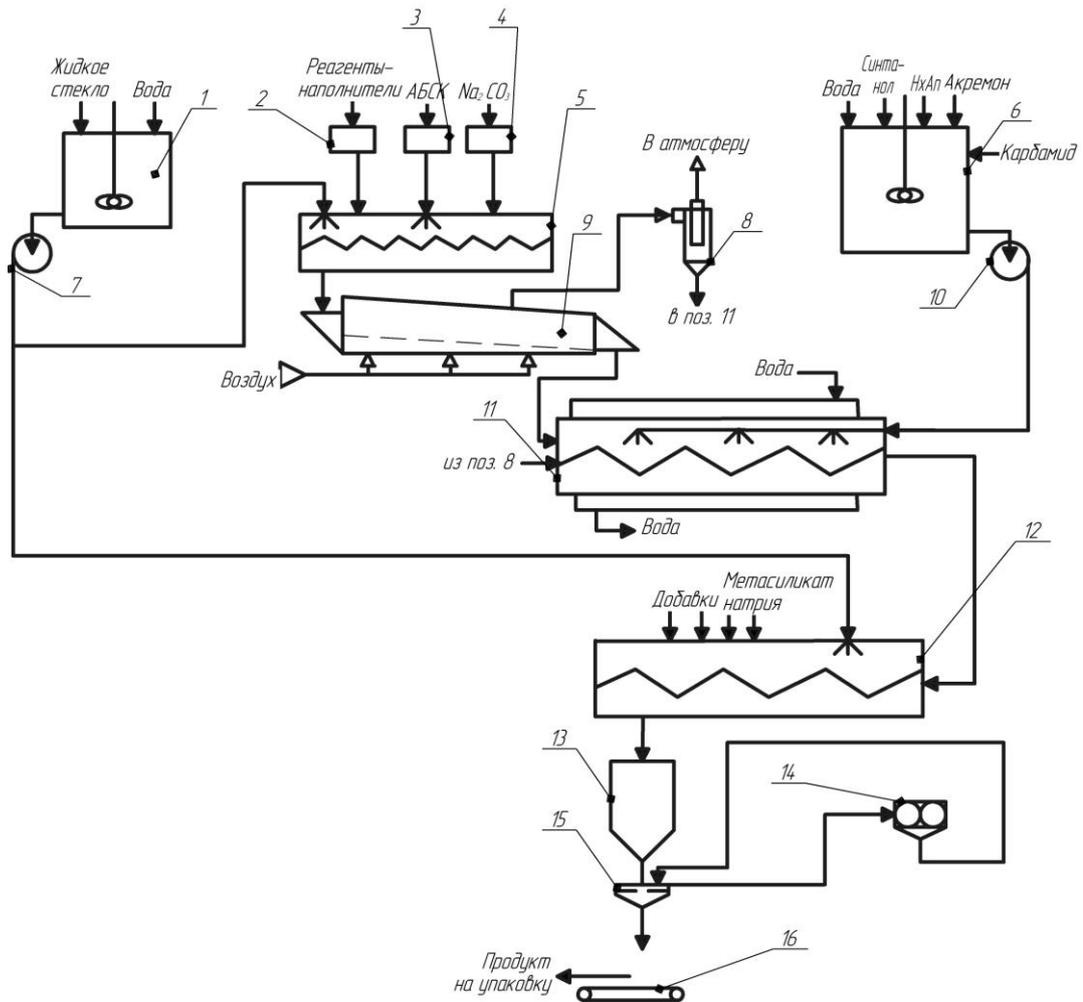
5. суммарный расход воды, подаваемой на получение СМС с содержанием свободной воды в СМС не более 7,0–8,0 мас.%, должен соответствовать расчетному с учетом гидратации кальцинированной соды, «сухой» нейтрализации, разбавления жидкого натриевого стекла.

С учетом рекомендаций были наработаны опытные партии сесквикарбонатсодержащих малофосфатных моющих средств и определены химический, фазовый, гранулометрический состав и физико-технические свойства. Показано, что содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфатов в пересчете на P_2O_5 в опытных партиях моющих средств достигает 28,0–30,0 и 0,75–1,0 мас.%, соответственно, при использовании ортофосфорной кислоты, и снижается до 26–28 мас.% и 0,6 мас.%, соответственно, при замене части ортофосфорной кислоты на лимонную, щавелевую кислоты. Физико-технические свойства, гранулометрический состав, моющая способность опытных образцов, полученных на ОАО «БЗПИ», как и в лабораторных условиях, соответствуют требованиям ГОСТ 25644. Суммарная масса наработанных опытных партий составила 1250 кг.

Исходя из результатов лабораторных и промышленных исследований, разработана технологическая схема получения СМС агломерационным способом, представленная на рисунке 7.

Внедрение результатов исследования в производстве моющих средств на ОАО «БЗПИ». Согласно разработанному агломерационному способу получения СМС на ОАО «БЗПИ» освоено производство следующих видов моющих средств: чистящего безабразивного для посуды и синтетического моющего средства для стирки, схема получения которых представлена на рисунке 8. В качестве сырьевых компонентов использовали солевую смесь (отход ОАО «БМЗ»), кальцинированную соду, натрий двууглекислый, жидкое стекло, метасиликат натрия девятиводный, кислоты (лимонную, щавелевую ортофосфорную в зависимости от назначения СМС), комплексоны (сополимер на основе акриловой, метакирловой и малеиновой кислот под торговым названием «Акремон», триполифосфат натрия), ПАВ (АБСК, синтанол, неонол), функциональные добавки (энзимы, карбамид, NaKMnO_4 , антивспениватель и др.). Разработана и зарегистрирована в ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» рецептура безабразивного чистящего средства РЦ ВУ 600012297.112-2012. Его состав следующий, мас.%: NaCl , Na_2SO_4 – 38,0, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 30,0, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 16,0, свободная вода – 1,0. Чистящая способность средства составляет 99,8%, рН 1%-го раствора – 10,6, что отвечает требованиям, предъявляемым к данному типу моющих средств.

Разработаны технологический регламент № Р-67 и технические условия ТУ ВУ 600012297.112-2012, явившиеся основанием для выпуска данного вида продукта под торговой маркой «Вея». В период с 2013 по 2016 гг. произведено и реализовано 49,49 т средства на сумму 67 122,57 рубл., что эквивалентно 41,71 тыс. \$ США.



1, 6 – емкость с мешалкой для приготовления растворов; 2, 4, 13 – бункер; 3 – емкость для АБС-кислоты; 5 – шнековый смеситель; 7, 10 – насосы; 8 – циклон; 9 – аппарат с виброслоем; 11 – шнековый смеситель с водяной рубашкой; 12 – смеситель-гранулятор; 14 – мельница; 15 – классификатор; 16 – конвейер.

Рисунок 7 – Технологическая схема получения СМС бытового назначения агломерационным способом

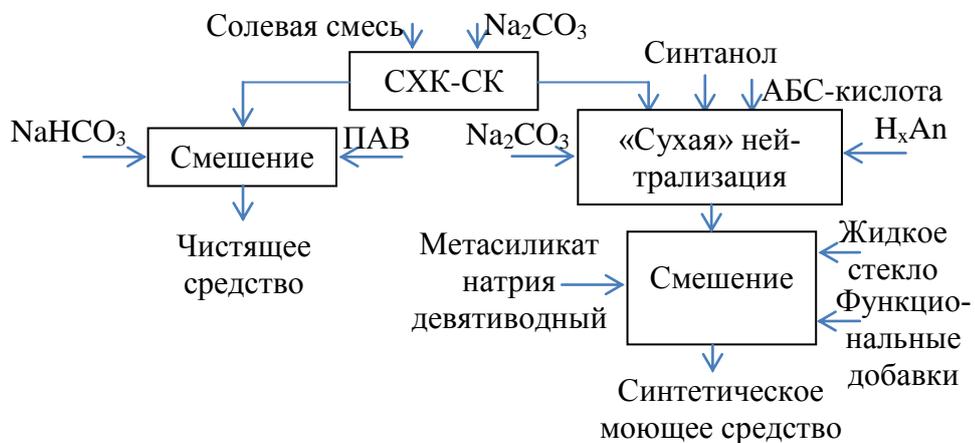


Рисунок 8 – Схема получения моющих средств на основе сульфатхлоридкарбонатсодержащей солевой композиции (СХК-СК)

Зарегистрирована в ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» рецептура малофосфатного моющего средства РЦ ВУ 600012297.116-2015 и разработаны промышленный регламент №Р-74, технические условия ТУ ВУ 600012297.116-2015, в соответствии с которыми на ОАО «БЗПИ» осуществляется выпуск СМС под торговым названием «БОНУС Автомат Т». За 2016 г. произведено 168,463 т средства на сумму 241 970 рубл., что эквивалентно 125, 464 тыс. \$ США.

Произведена экономическая оценка результатов внедрения моющих средств на ОАО «БЗПИ». Показано, что в результате применения до 30–40 мас.% отхода солевой смеси снижены затраты на сырье на 33,4% по чистящему средству и на 40% по СМС. При годовом выпуске продукции в размере 45 т чистящего и 150 т синтетического моющего средства суммарный экономический эффект составил 55 тыс. \$ США.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. На основании анализа состояния производства СМС в мировой практике, обоснован выбор ресурсо-, энергосберегающего агломерационного способа получения гранулированных солевых композиций, как основы мало-, бесфосфатных моющих средств, включающего «сухую» нейтрализацию протонсодержащих реагентов в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_x\text{An}$ (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH) – H_2O и образование при этом смеси солей с регулируемым содержанием карбонатов, в том числе гипоаллергенного сесквикарбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, солей кислот, выполняющих роль связующего при агрегировании частиц с последующим формированием гранул размером 0,1–1,0 мм (65–95%) [3, 14, 17, 18–21, 24, 27, 30].

2. Обоснованы и определены мольные соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$, при которых степень конверсии Na_2CO_3 в $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ряду кислот $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{H}_3\text{PO}_4$ увеличивается от 44 до 99%. Предложен механизм образования сесквикарбоната натрия путем кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в поверхностном жидком слое и вследствие перестройки первичной структуры Na_2CO_3 [5, 10, 11, 13, 22, 23, 29, 31].

3. Установлены интервалы молярных соотношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, отвечающие золь-гель образованию в системе натриевое жидкое стекло – $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, ее отверждению с получением сыпучей солевой композиции, содержащей, мас. %: 16,5–55,0 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 15,0–30,6 гидратированного кремнегеля [1, 2, 4, 6, 7, 15, 16, 25, 26, 28, 32, 33].

4. Установлена зависимость свойств моющих средств (гранулометрический состав, гигроскопическая точка, сыпучесть, поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования растворов, моющая способность) от состава базовой солевой композиции, включающей сульфаты, хлориды, силикаты, цитраты, ацетаты, фосфаты, карбонаты натрия, что

позволило оптимизировать состав СМС и определить расходные нормы сырьевых компонентов для их получения [8, 9, 17, 34].

5. Разработана базовая рецептура и технология получения моющего средства, содержащего, мас. %: 40–55 карбонатов натрия, в том числе 10–30 гипоаллергенного сесквикарбоната натрия, 10–20 солей H_xAn , в частности, 0–5 фосфатсодержащих соединений, 10–17 смеси $NaCl$ и Na_2SO_4 , 10–15 силиката натрия, 6–8 ПАВ, 3–5 функциональных добавок, и отвечающего европейским требованиям по содержанию экологически-опасных фосфатов [9, 12, 21, 24].

6. На основе отхода солевой смеси, образующейся в результате регенерации промышленных вод, разработана рецептура, технические условия, технологический регламент получения безабразивного чистящего средства для посуды с поверхностной активностью моющего раствора 419,0 мДж/(м²·%), чистящей способностью 100%, сыпучестью 100%, и гранулированного малофосфатного моющего средства с моющей способностью 94–98%, преобладающим размером гранул 0,1–1,0 мм, сыпучестью 105–115%, что послужило основанием для внедрения в производство данных видов продукции на ОАО «БЗПИ» [12, 24, 35, 36].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработанный ресурс- и энергосберегающий агломерационный способ получения гранулированных сыпучих моющих средств с содержанием гипоаллергенного сесквикарбоната натрия 10–30 мас. % и экологически-опасных фосфатов 0–5 мас. % (в пересчете на P_2O_5) может быть использован на предприятиях, выпускающих товары бытовой химии, в Республике Беларусь – ОАО «Бархим», КПУП «Калинковичский завод бытовой химии», парфюмерно-косметическая фабрика «Сонца», СП ООО «Аквасан» и другие предприятия.

2. На промышленном оборудовании ОАО «БЗПИ» отработан технологический режим получения солевых композиций и моющих средств на их основе и разработаны следующие технические нормативные правовые акты:

– рецептуры чистящего средства РЦ ВУ 600012297.112-2012 и синтетического моющего средства для стирки РЦ ВУ 600012297.116-2015;

– технические условия на чистящее средство ТУ ВУ 600012297.112-2012 и синтетическое моющее средство для стирки ТУ ВУ 600012297.116-2015;

– промышленные регламенты для производства чистящего средства №Р-67 и синтетического моющего средства для стирки Р-74.

3. Освоено и осуществляется производство на ОАО «БЗПИ» данных видов продукции под торговыми марками «Вея» (чистящее средство) и «БО-НУС Автомат Т» (синтетическое моющее средство для стирки).

4. Способ получения и состав солевых композиций, моющих и чистящих средств на их основе защищены патентами Республики Беларусь. [32, 34–36].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных журналах

1. Ещенко, Л.С. Золь-гель синтез алюмосиликофосфатных соединений, полученных на основе жидкого стекла / Л.С. Ещенко, Г.М. Жук, Л.Я. Крисько, А.И. Сумич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2007 г. Вып. XV., С. 80–83.
2. Ещенко, Л.С. Исследование процесса и продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – фосфорная кислота / Л.С. Ещенко, Г.М. Жук, А.И. Сумич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2008 г. Вып. XVI, С. 56–59.
3. Ещенко, Л.С. Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества / Л.С. Ещенко, А.В. Лис, А.И. Сумич // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2009 г. Вып. XVII, С. 89–91.
4. Сумич, А.И. Влияние добавок на устойчивость насыщенного раствора тринатрийфосфата / А.И.Сумич, Л.С. Ещенко // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2010 г. Вып. XVIII, С. 83–87.
5. Сумич, А.И. Исследование условий получения сесквикарбоната натрия / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко, А.Д. Алексеев, С.В. Чумак // Труды БГТУ, №3, Химия и технол. неорган. в-в. – 2012. С. 91–94.
6. Сумич, А.И. Особенности золь-гель превращений и кристаллизации фосфатов натрия в системе H_3PO_4 – жидкое стекло – H_2O / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // ЖПХ, Т. 86, вып. 8. – 2013. С. 1169–1173.
Sumich, A.I. Specific features of sol-gel transformations and crystallization of sodium phosphates in the H_3PO_4 – liquid glass – H_2O system / A.I. Sumich, L.S. Yeshchenko // Russian J. of App. Chem. Vol. 86, No. 8. – 2013. pp. 1147–1151.
7. Сумич, А.И. Состав фосфатов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с растворами ортофосфорной кислоты / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // Труды БГТУ, №3, Химия и технол. неорган. в-в. - 2013. С. 90-93.
8. Сумич, А.И. Реагентное осаждение ионов жесткости с помощью карбонатсодержащих солевых композиций / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко, А.Д. Алексеев, О.Ю. Федорова // Труды БГТУ, №3, Химия и технол. неорган. в-в. - 2014. С. 63–66.
9. Ещенко, Л.С. Разработка состава солевой композиции для малофосфатных моющих средств / Л.С. Ещенко, А.Д. Алексеев, А.И. Сумич, Г.М. Жук // Труды БГТУ, №3, Химия и технол. неорган. в-в. - 2015. С. 64-69.
10. Сумич, А.И. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе H_3PO_4 – Na_2CO_3 – H_2O / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // ЖПХ, Т. 88, вып. 5. – 2015. С. 689–694.
Sumich, A.I. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in H_3PO_4 – Na_2CO_3 – H_2O system / A.I. Sumich, L.S. Yeshchenko // Russian J. of App. Chem. Vol. 88, No. 5. – 2015. pp. 733–737.

11. Сумич, А.И. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // ЖПХ, Т. 88, вып. 12. – 2015. С. 130–134.

Sumich, A.I. Study of the composition and properties of products formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents / A.I. Sumich, L.S. Yeshchenko // Russian J. of App. Chem. Vol. 88, No. 12. – 2015. pp. 1923–1927.

12. Ещенко, Л.С. Технологические особенности получения гранулированных моющих средств на основе местного сырья «сухим» способом / Л.С. Ещенко, А.И. Сумич, А.Д. Алексеев, Г.М. Жук // Труды БГТУ, №3, Химия и технол. неорган. в-в. - 2016. С. 38-43.

13. Сумич, А. И. Исследование процесса и продуктов карбонизации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко, Д.А. Цуркану // Труды БГТУ, №3, Химия и технол. неорган. в-в. - 2016. С. 44-48.

Статьи в сборниках материалов конференций

14. Сумич, А.И. Составы и способы получения неорганических наполнителей для синтетических моющих средств / А.И. Сумич // 58-я студенческая научно-техническая конференция: материалы конф., Минск, 23–27 апреля 2007г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2007. – С. 274–276.

15. Сумич, А.И. Золь-гель синтез силикатфосфатных соединений в системе жидкое стекло – фосфорная кислота – вода / А.И. Сумич // 59-я студенческая научно-техническая конференция: материалы конф., Минск, 21–25 апреля 2008г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: Э.Т. Крутько [и др.]. – Минск, 2008. – С. 163–165.

16. Сумич, А.И. Исследование золь-гель превращений в силикофосфатных системах / А.И. Сумич // II Междун. студенческая конф. «Научный потенциал студенчества – будущему России»: материалы конф., Ставрополь 18–19 апреля 2008г. / Северо-Кавказский гос. техн. ун-т. – Ставрополь, 2008. – 180 с.

17. Ещенко, Л.С. Получение фосфаткарбонатсиликатных материалов многофункционального назначения / Л.С. Ещенко, А.И. Сумич, С.А. Олехнович // Наука и инновации в технических университетах: материалы Третьего Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 28–30 октября 2009г. / С-П гос. политехн. ун-т. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 98.

18. Сумич, А.И. Разработка способа получения и состава карбонатфосфатного технического моющего средства / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко, Г.М. Жук // Междун. научно-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»: материалы конф., Минск, 24–26 ноября 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2009. С. 157–160.

19. Yeshchanko, L.S. Multipurpose low-phosphatic materials / L.S. Yeshchanko, A.I. Sumich // Korea-Belarus Science and Technological Seminar: proceedings, Minsk, October 25, 2010 / Bel. National Tech. University. – Minsk, 2010, P. 65.

20. Yeschenko, L.S. Production of porous sorption capacious silicate-phosphate containing materials / L.S. Yeschenko, A.I. Sumich, H.V. Makhrova // International Conf. "Radiation Safety Challenges in the 21st Century": proceedings, Yerevan, 20–21 June, 2012 / Inter. Science and Technology Center Scientific Center of Radiation Medicine and Burns Yerevan Institute "Plaspolymer". – Yerevan, 2012. – P. 129–130.

21. Сумич, А.И. О «сухом» способе получения многокомпонентных неорганических материалов для моющих средств / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // Технологія-2013: матеріали міжнар.наук.-техн. конф. у 2 ч., Технологічний інститут СНУ ім. В. Даля, Білоруський державний технологічний університет, Південно-російський державний технічний університет, Новочеркаський політехнічний інститут; укл. : Тарасов В.Ю. [и др.]. - Северодонецьк, 2013. - Ч. 1, С. 137-138.

22. Сумич А. И. Особенности фазообразования в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ / А. И. Сумич, Д. А. Цуркану, Л. С. Ещенко // Материалы 69-й всероссийской научн.-техн. конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль, 2016. – С. 75–78.

23. Сумич А. И. Получение сесквикарбоната натрия «сухим» способом / А. И. Сумич, А. А. Денис // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы 17-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. – Томск, 2016. – С.126–127.

24. Сумич А.И. Энергосберегающий способ получения солевых композиций для моющих средств многофункционального назначения / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // Инновационные решения проблем экономики знаний Беларуси и Казахстана: материалы научно-практической конференции, Минск, 13 октября 2016 г. / БНТУ, Научно-технол. парк БНТУ «Политехник». – Минск, 2016. – С. 120–122.

Тезисы докладов

25. Сумич, А.И. Разработка золь-гель технологии силикофосфатных соединений / А.И. Сумич // Новые материалы и технологии их обработки: сб-к науч. работ IX Республик. студ. науч.-техн. конф., Минск, 23–25 апреля 2008г. / Белорус. нац. техн. ун-т; председ. Н.И. Иваницкий. – Минск, 2008. – С. 233–234.

26. Сумич, А.И. Состав и свойства продуктов гелеобразования в системе жидкое стекло – фосфорная кислота – вода / А.И. Сумич // I Міжнародна (III Всеукраїнська) студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей учасників, Київ, 23–25 квітня 2008р. / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – Киев, 2008. – С. 37.

27. Сумич, А.И. Получение моющих составов для обезжиривания металлических поверхностей/ А.И. Сумич // II Міжнародна (IV Всеукраїнська) студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка

тез. доповідей учасників, Київ, 22–24 квітня 2009р. / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – Киев, 2009. – С. 32.

28. Sumich, A. Crystallization of hydrated trisodium phosphate in the H_3PO_4 – sodium containing reagent system / A. Sumich, L. Yeshchanko // 5-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education “Sviridov Readings 2010”: abstracts, Minsk, 6–9 April 2010 / Bel. State University. – Minsk, 2010. – P. 34.

29. Сумич А.И. Особенности образования сесквикарбоната натрия в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // IV Всеросс. конф. по химич. технол., Всеросс. молодежная конф. по химич. технол., Всеросс. школа по химич. технол. для молодых ученых и специалистов, Всерос. симпозиум по химии и технол. экстракции и сорбции.: тез. докл. конф. в 5 т., Москва, 18–23 марта 2012 г. / Рос. акад. наук, Рос. фонд фонд. исслед., Волгоградск. гос. техн. ун-т, Ин-т физ.-техн. проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН; редкол.: Ю.А. Заходяева [и др.]. – Москва, 2012. – Т. 1, С. 217–218.

30. Сумич, А.И. Получение малофосфатных и бесфосфатных моющих средств полифункционального действия / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко, А.Д. Алексеев // VI Міжнародна науково-технічна конференція Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: збірник наукових праць у 2 т., Одеса, 9–13 вересня 2013 р. / Одеський національний політехнічний університет, Одеський припортовий завод; відп. ред. В. Я. Кожухар [и др.]. у 2 т. / [відп. ред. В. Я. Кожухар]. - Одеса, 2013. - Т. 1, С. 207-208.

31. Сумич, А.И. Синтез и изучение свойств сесквикарбоната натрия / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тез. докл. конф., Москва, 16-18 апреля 2013 г. / Ин-т общей и неорган. химии им. Н.С. Курнакова РАН, Научно-образоват. центр по общей и неорган. химии, Совет молодых ученых ИОНХ РАН. - Москва, 2013. - С. 126-127.

Патенты Республики Беларусь

32. Моющее и чистящее средство для мытья и очистки емкостей и поверхностей: пат. ВУ 11807 / Л.С. Ещенко, Г.М. Жук, А.И. Сумич. Оpubл. 28.01.2009.

33. Способ получения октагидрата тринатрийфосфата: пат. 14265 ВУ / Л.С. Ещенко, А.И. Сумич, Г.М. Жук. Оpubл. 11.01.2011.

34. Способ получения гранулированного наполнителя для моющих средств: пат. 17898 ВУ / Л.С. Ещенко, А.И. Сумич. Оpubл. 30.06.2013.

35. Состав для чистки твердой поверхности: пат. 19487 ВУ / Л.С. Ещенко, А.И. Сумич, А.Д. Алексеев, В.Л. Павлович, К.И. Ганноченко. Оpubл. 24.06.2015.

36. Способ получения гранулированного наполнителя для моющих и чистящих средств на основе сесквикарбоната натрия: пат. 20466 ВУ / Л.С. Ещенко, А.И. Сумич, А.Д. Алексеев. Оpubл. 29.06.2016.

РЭЗІЮМЭ

Суміч Андрэй Іванавіч

Атрыманне салявых кампазіцый для малафасфатных і бесфасфатных мыйных сродкаў агламерацыйным спосабам

Ключавыя словы: сінтэтычныя мыйныя сродкі, салявая кампазіцыя, карбанат натрыя, сесквікарбанат натрыя, агламерацыя, «сухая» нейтралізацыя, фасфат натрыя.

Мэта працы: разробка агламерацыйнага спосабу атрымання многакампанентных салявых кампазіцый, у аснове якога ляжыць «сухая» нейтралізацыя пратонзмяшчальных рэагентаў у сістэмах Na_2CO_3 (натрыевае жыдкае шкло) – H_3PO_4 (H_2SO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH) – H_2O , і грануляваных мала-, бесфасфатных мыючых сродкаў.

Метады даследавання: колькасны рэнтгенафазавы аналіз, хімічны аналіз, электронна-сканавальная мікраскапія, газавалюметрычны аналіз, стандартныя метадыкі па знаходжанню мыючай здольнасці, сыпучасці і інш.

Атрыманя вынікі і іх навізна: устаноўлены асноўныя заканамернасці фазатварэння, дазволіўшыя вызначыць састаў вытворных кіслот, карбанатзмяшчальных фаз ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і іх колькасць у працэсе фарміравання многакампанентных салявых кампазіцый пры «сухой» нейтралізацыі пратонзмяшчальных рэагентаў у сістэме нейтралізуючае рэчыва (Na_2CO_3 , натрыевае жыдкае шкло) – пратонзмяшчальны рэагент (H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, CH_3COOH , H_2SO_4) – вада. Выяўлена залежнасць ступені канверсіі Na_2CO_3 у змешаную соль угальнай кіслоты ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ад прыроды пратонзмяшчальнага рэагента (H_xAn), малярных суадносін нейтралізуючае рэчыва/ H_xAn і H_2O /нейтралізуючае рэчыва. Выказана прапанова аб механізме фарміравання структуры сесквікарбаната натрыя крышталізацыяй у паверхневым жыдкасным слою, насычаным іонамі натрыя, карбанат-аніонамі, а таксама ў выніку перабудовы першаснай структуры карбаната натрыя. Распрацаваны агламерацыйны спосаб і тэхналагічны рэжым атрымання салявых кампазіцый з рэгуляванай колькасцю фасфатаў, цытратаў, ацэтатаў, сульфатаў і сесквікарбоната натрыя, у аснове якога ляжыць «сухая» нейтралізацыя пратонзмяшчальных рэагентаў нейтралізуючымі рэчывамі, і спосаб атрымання мала- і бесфасфатных мыючых сродкаў.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваны рэцэптуры, тэхнічныя ўмовы, прамысловыя рэгламенты для вытворчасці чысцячага і сінтэтычнага мыйнага сродкаў і на ААТ «БЗПВ» укаранена тэхналогія атрымання мала- і бесфасфатных мыйных сродкаў агламерацыйным спосабам на аснове «сухой» нейтралізацыі пратонзмяшчальных рэагентаў.

Вобласць выкарыстання: вытворчасць мыючых сродкаў, водападрыхтоўка.

РЕЗЮМЕ

Сумич Андрей Иванович

Получение солевых композиций для малофосфатных и бесфосфатных моющих средств агломерационным способом

Ключевые слова: синтетические моющие средства, солевая композиция, карбонат натрия, сесквикарбонат натрия, агломерация, «сухая» нейтрализация, фосфат натрия.

Цель работы: разработка агломерационного способа получения многокомпонентных солевых композиций, основанного на «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов в системах Na_2CO_3 (натриевое жидкое стекло) – H_3PO_4 (H_2SO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH) – H_2O и гранулированных мало-, бесфосфатных моющих средств на их основе.

Методы исследований: количественный рентгенофазовый анализ, химический анализ, электронно-сканирующая микроскопия, газоволюметрический анализ, стандартные методики по определению моющей способности, сыпучести и др.

Полученные результаты и их новизна: установлены основные закономерности фазообразования при «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов в системе нейтрализующее вещество (Na_2CO_3 , натриевое жидкое стекло) – протонсодержащий реагент (H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, CH_3COOH , H_2SO_4) – вода, позволившие установить состав производных кислот, карбонатсодержащих фаз ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и их содержание в образующихся многокомпонентных солевых композициях. Определена зависимость степени конверсии Na_2CO_3 в смешанную соль угольной кислоты ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) от природы протонсодержащего реагента (H_xAn), молярных соотношений нейтрализующее вещество/ H_xAn и H_2O /нейтрализующее вещество. Предложены механизмы формирования структуры сесквикарбоната натрия путем кристаллизации в поверхностном жидкостном слое, насыщенном ионами натрия, карбонат-анионами, а также вследствие перестройки первичной структуры карбоната натрия. Разработан агломерационный способ и технологический режим получения солевых композиций с регулируемым содержанием фосфатов, цитратов, ацетатов, сульфата и сесквикарбоната натрия, путем «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов нейтрализующими веществами, а также способ получения гранулированных мало- и бесфосфатных моющих средств на их основе.

Рекомендации по использованию: разработаны рецептуры, технические условия, промышленные регламенты на производство чистящего и синтетического моющего средства и на ОАО «БЗПИ» внедрена технология получения мало- и бесфосфатных моющих средств агломерационным способом путем «сухой» нейтрализации протонсодержащих реагентов.

Область применения: производство моющих средств, водоподготовка.

SUMMARY

Sumich Andrey

Production of builders for low-phosphate and phosphate-free detergents by agglomeration method

Keywords: detergents, builder, sodium carbonate, sodium sesquicarbonate, agglomeration, dry neutralization, sodium phosphate.

Aim of the work: development of the agglomeration method of producing builders for low-phosphate and phosphate-free detergents by dry neutralization in Na_2CO_3 (sodium liquid glass) – H_3PO_4 (H_2SO_4 , $\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH) – H_2O systems; development of granulated low-phosphate and phosphate-free detergents based on these builders.

Research methods: quantitative X-ray phase analysis, chemical analysis, electron-scanning microscopy, volumetric gas analysis, standard methods for determining detergency, flowability, etc.

Obtained results and their novelty: The main regularities of phase formation were established under dry neutralization of proton-containing reagents in the system: neutralizing agent (Na_2CO_3 , sodium liquid glass) – proton-containing reagent (H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$, CH_3COOH , H_2SO_4) – water. It allowed to determine the composition of acid derivatives, carbonate-containing phases ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and their content in the resulting builders. The dependence of the degree of Na_2CO_3 conversion to the mixed salt of carbonic acid ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) on the nature of the proton-containing reagent (H_xAn), the neutralizing agent/ H_xAn and the H_2O /neutralizing agent molar ratios is determined. Mechanisms for formation of sodium sesquicarbonate by crystallization in a surface liquid layer saturated with sodium ions, carbonate anions, and also due to rearrangement of the primary structure of sodium carbonate are proposed. The agglomeration method and the technological regime for producing builders with a controlled content of phosphates, citrates, acetates, sulfate and sodium sesquicarbonate by dry neutralization of proton-containing reagents with neutralizing agents are developed. The method for producing low-phosphate and phosphate-free granulated detergents based on the obtained builders is also developed.

Industrial application: The technology of obtaining low-phosphate and phosphate-free detergents by the agglomeration method under dry neutralization of proton-containing reagents by neutralizing agents; recipes; technical specifications; industrial regulations on detergents were developed and implemented at the JSC «Borisov plastic products plant».

Field of application: detergents production, water treatment.



Научное издание
Сумич Андрей Иванович

**ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МАЛОФОСФАТНЫХ
И БЕСФОСФАТНЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ
АГЛОМЕРАЦИОННЫМ СПОСОБОМ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности
по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Ответственный за выпуск А. И. Сумич

Подписано в печать 27.11.2017. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ 437 .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.