

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ «СУХОЙ» НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$

© А. И. Сумич¹, Л. С. Ещенко²

¹ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9/1

² Белорусский государственный технологический университет,
220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а
E-mail: detergent@tut.by

Поступила в Редакцию 31 декабря 2020 г.

После доработки 21 июня 2021 г.

Принята к публикации 21 июня 2021 г.

Установлено, что при «сухой» нейтрализации одно- (уксусной) и многоосновных (ортофосфорной, лимонной, серной) кислот (H_xAn) в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$ при молярном отношении $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An} = 1.5\text{--}10.5$ на поверхности раздела фаз происходит кристаллизация сесквикарбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в результате разложения Na_2CO_3 , растворения в поверхностном жидкостном слое образующегося CO_2 и его взаимодействия с CO_3^{2-} -анионами с образованием эквивалентного количества HCO_3^- -анионов. Образующиеся в ходе процесса гидратированные соли кислот (фосфаты, ацетаты, цитраты и сульфаты натрия) играют роль связующих при агрегации частиц в гранулы размером 0.106–1.00 мм.

Ключевые слова: сухая нейтрализация; моющие средства; сесквикарбонат натрия; агломерация

DOI: 10.31857/S0044461821070033

Порошкообразные синтетические моющие средства представляют собой многокомпонентные смеси, основную долю в которых (до 90 мас%) составляют соли неорганических и органических кислот (солевые композиции) [1]. Сесквикарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является гипоаллергенным и неслеживающимся соединением [2, 3], вследствие чего находит все большее применение в составах солевых композиций. Моющие средства на основе данной соли обычно получают простым механическим смешением сесквикарбоната натрия с другими компонентами [4]. В патенте [5] показано, что $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе солевых композиций может образоваться при интенсивном перемешивании порошкообразной смеси солей натрия, содержащей Na_2CO_3 , с раствором лимонной кислоты. Как отмечают авторы, реакционная смесь по мере добавления раствора кислоты вначале увлажняется, а спустя несколько минут перемешивания переходит в сухое рассыпчатое состояние. Такой способ получения порошкообразных солевых композиций,

при котором реакционная смесь по мере напыления на щелочные твердые реагенты растворов кислот остается сыпучей, называют «сухой» нейтрализацией [6].

Исследования фазообразования при получении солевых композиций «сухой» нейтрализацией многочисленны, хотя они имеют научную и практическую значимость. Нами было установлено [7, 8], что содержание сесквикарбоната натрия в солевых композициях определяется такими факторами, как содержание воды в реакционной смеси, природа кислоты [уксусная, лимонная, ортофосфорная, серная кислоты (H_xAn)], молярное соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An}$. Показано [8], что образование и формирование структуры $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может происходить как путем кристаллизации сесквикарбоната натрия в поверхностном жидкостном слое на поверхности частиц Na_2CO_3 , так и посредством перестройки первичной кристаллической решетки Na_2CO_3 в результате замещения Na^+ , компланарно расположенных с анионами CO_3^{2-} , ионами H^+ .

Цель работы — исследование фазообразования в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$ при «сухой» нейтрализации одно- и многоосновных кислот.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали: Na_2CO_3 (АО «ЛенРеактив», х.ч.), H_3PO_4 (ТОО «Казфосфат», пищевая), лимонную, уксусную и H_2SO_4 (все — АО «ЛенРеактив», х.ч.) кислоты.

Для исследования процессов, протекающих в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_x\text{An--H}_2\text{O}$, в реакционный сосуд 1 (рис. 1) загружали Na_2CO_3 (размер частиц — менее 0.1 мм). С помощью распыляющего устройства подавали раствор кислоты в количестве, соответствующем молярному отношению $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An}$ 4.0–10.5 (для трехосновных кислот), 2.5–6.7 (для двухосновных кислот) и 1.5–2.0 (для одноосновных кислот), и реакционную смесь интенсивно перемешивали с одинаковой скоростью во всех экспериментах.

Расход кислоты составлял $2.5\text{--}10.5\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. В реакционном сосуде фиксировали температуру, объем выделяющегося CO_2 определяли по объему вытесненного насыщенного раствора NaCl из бюретки 2.

Долю CO_2 в газовой фазе рассчитывали по формуле

$$v = \frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{пр}}}{V_{\text{CO}_2}^{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $V_{\text{CO}_2}^{\text{пр}}$ — объем выделившегося в ходе «сухой» нейтрализации CO_2 , приведенный к нормальным условиям (мл); $V_{\text{CO}_2}^{\text{теор}}$ — теоретически рассчитанный объем CO_2 , приведенный к нормальным условиям, при условии полного разложения карбоната натрия в соответствии с уравнением процесса



где $x = 1, 2, 3$.

Обсуждение результатов

На кривой изменения температуры 1 (рис. 2) можно выделить три участка, характеризующие стадии процесса «сухой» нейтрализации, протекающие при различной скорости. Первый участок (40–50 с после начала эксперимента) отличается резким скачком как температуры реакционной смеси с 20 до 45°C (в пересчете на 1 моль Na_2CO_3), так и объема выделившегося CO_2 . В последующие 6–7 мин (второй участок) отмечается постепенное снижение температуры до $35\text{--}36^\circ\text{C}$, после чего в течение 10–15 мин (третий

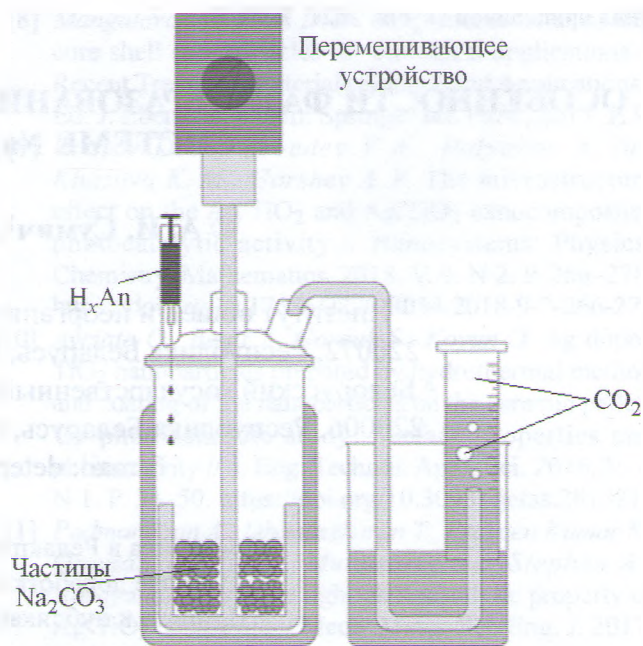


Рис. 1. Установка для «сухой» нейтрализации Na_2CO_3 растворами кислот и определения объема CO_2 .

1 — реакционный сосуд, 2 — бюретка для измерения объема CO_2 .

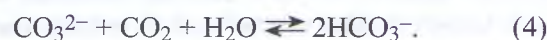
участок) температура и объем выделившегося CO_2 остаются практически неизменными.

Резкий подъем температуры на первом этапе обусловлен протеканием экзотермического процесса гидратации карбоната натрия (3), а интенсивное выделение CO_2 в газовую фазу происходит в результате протекания реакции разложения карбоната натрия (2):



Процессы (2) и (3) протекают на поверхности частиц Na_2CO_3 в жидкостной пленке, образующейся на границе раздела фаз (рис. 3).

Содержание ионов Na^+ и CO_3^{2-} в поверхностном жидкостном слое зависит от температуры, влияющей на растворимость Na_2CO_3 , и концентрации H_xAn . Выделяющийся газообразный CO_2 растворяется в жидкостном поверхностном слое и при этом взаимодействует с CO_3^{2-} -анионами:



Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 2), согласно которым объем CO_2 в газовой фазе не превышает 40–45% от расчетного. Следовательно, около 55–60% образовавшегося CO_2 взаимодействует с CO_3^{2-} -анионами. В работах [9, 10] при исследовании «сухой» нейтрализации алкилбен-

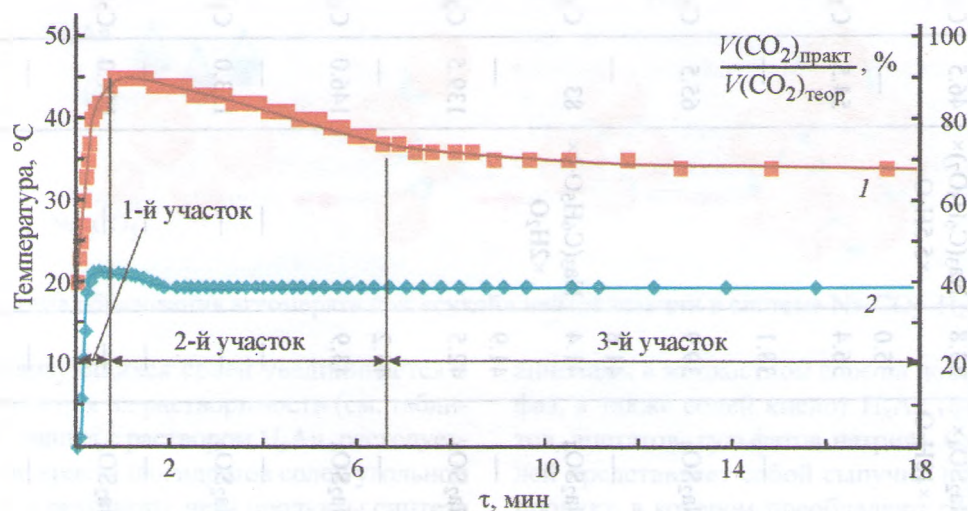


Рис. 2. Зависимость температуры в реакционной зоне (1) и доли CO_2 в газовой фазе (2) от продолжительности «сухой» нейтрализации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_3\text{PO}_4$.

зольсульфоновой кислоты карбонатом натрия также отмечено наличие в жидкостной пленке растворенного CO_2 и его частичное выделение в газовую фазу. Образование HCO_3^- -ионов по схеме (4) и достижение в жидкостном слое эквимольного соотношения $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ приводит к формированию смешанной соли угольной кислоты. Аналогичные процессы, в частности взаимодействие CO_2 с CO_3^{2-} в жидкостной пленке и формирование сесквикарбоната натрия, протекают и при «сухой» нейтрализации всех исследуемых кислот H_xAn — лимонной, серной и уксусной.

Насыщение и пересыщение жидкостного слоя на поверхности частиц карбоната натрия солями угольной и других кислот приводит к их кристаллизации. Наименьшей растворимостью при температурах синтеза обладает NaHCO_3 (см. таблицу), который может кристаллизироваться в первую очередь. Кристаллизация $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ввиду близкой растворимости в интервале температур 40–50°C происходит скорее всего одновременно. В результате

образования данных фаз поверхность первичных частиц карбоната натрия покрывается слоем кристаллов вышеуказанных солей, и скорость дальнейшего взаимодействия H_xAn с Na_2CO_3 определяется диффузией H^+ к поверхности непрореагировавшего Na_2CO_3 , которая и лимитирует процесс «сухой» нейтрализации.

Площадь поверхности твердой фазы Na_2CO_3 , на которой образуется поверхностный жидкостный слой и протекают реакции, зависит от соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_x\text{An}$ и определяется расходом кислоты. Так, с увеличением расхода раствора H_3PO_4 от 2.5 до 7.5 мл мин⁻¹ продолжительность разогрева реакционной массы до 45°C уменьшается с 6 до 2 мин (рис. 4).

Данная зависимость связана с увеличением зоны реакции на поверхности карбоната натрия и, следовательно, скорости взаимодействия реагентов, достижения насыщения и пересыщения в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$ и кристаллизации вследствие этого солей натрия. При снижении температуры толщи-

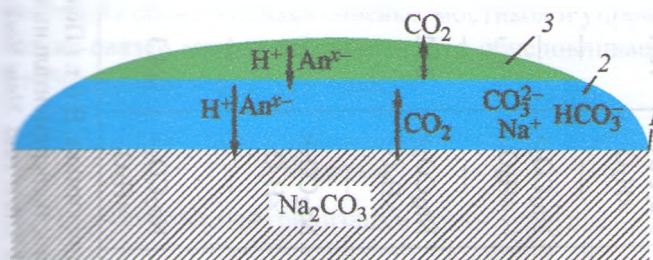


Рис. 3. Схема процесса «сухой» нейтрализации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$.

1 — поверхность Na_2CO_3 , 2 — поверхностный жидкостный слой, 3 — жидкая фаза.

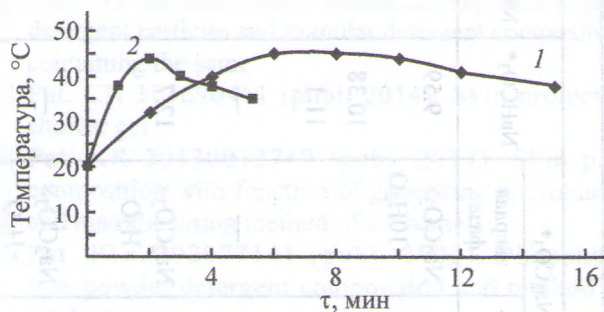


Рис. 4. Зависимость температуры реакционной массы от продолжительности «сухой» нейтрализации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_3\text{PO}_4$.

Расход (мл мин⁻¹): 1 — 2.5, 2 — 7.5.

Растворимость карбонатсодержащих соединений и натриевых солей H_xAn в зависимости от температуры

Температура, °С	Растворимость, г/100 г H_2O													
	$Na_2CO_3^*$		$NaHCO_3^*$	$Na_3H(CO_3)_2^{**}$	$Na_3PO_4^*$		$Na_2HPO_4^*$		$Na_2SO_4^*$		$Na_3(C_6H_5O_7)^{***}$		$C_2H_3O_2Na^*$	
	значение	твердая фаза			значение	твердая фаза	значение	твердая фаза	значение	твердая фаза	значение	твердая фаза	значение	твердая фаза
20	21.8	$Na_2CO_3 \times 10H_2O$	9.59	18.3	12.1	$Na_3PO_4 \times 12H_2O$	7.66	$\alpha-Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	19.2	$Na_2SO_4 \times 10H_2O$	33.8	$Na_3(C_6H_5O_7) \times 5.5H_2O$	46.5	$C_2H_3O_2Na \times 3H_2O$
25	29.4		10.38	—	14.0		12.14		27.9		35.0		—	—
30	39.7		11.1	21.15	16.3		24.2	$\beta-Na_2HPO_4 \times 12H_2O$	40.8		36.4		54.5	$C_2H_3O_2Na \times 3H_2O$
35	—	—	—	—	—	—	42.9	$\beta-Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	38.1		—	—
40	48.8	$Na_2CO_3 \times H_2O$	12.7	23.95	20.2	$Na_3PO_4 \times 12H_2O$	55.1	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	48.4	Na_2SO_4	39.9		65.5	$C_2H_3O_2Na \times 3H_2O$
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.8		—	—
50	47.3	$Na_2CO_3 \times H_2O$	—	26.78	29.4	$Na_3PO_4 \times 12H_2O$	80.2	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	46.6	Na_2SO_4	41.4	$Na_3(C_6H_5O_7) \times 2H_2O$	83	$C_2H_3O_2Na \times 3H_2O$
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.9		—	—
60	46.4	$Na_2CO_3 \times H_2O$	16.4	22.89	54.3	$Na_3PO_4 \times 8H_2O$	82.9	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	45.3	Na_2SO_4	42.5		139.5	$C_2H_3O_2Na$
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43.2		—	—
70	45.6	$Na_2CO_3 \times H_2O$	—	24.56	—	—	87.0	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	44.1	Na_2SO_4	43.9		146.0	$C_2H_3O_2Na$
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
80	45.1	$Na_2CO_3 \times H_2O$	20.2	26.36	68.0	$Na_3PO_4 \times 6H_2O$	92.4	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	43.3	Na_2SO_4	—		153.0	$C_2H_3O_2Na$
85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
90	44.9	$Na_2CO_3 \times H_2O$	—	27.87	—	—	100.5	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	42.7	Na_2SO_4	—		161.0	$C_2H_3O_2Na$
95	—	—	—	—	—	—	105.8	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O + Na_2HPO_4$	—	—	—		—	—
100	44.7	$Na_2CO_3 \times H_2O$	24.3	29.37	94.6	$Na_3PO_4 \times 6H_2O$	104.1	Na_2HPO_4	42.3	Na_2SO_4	—		170.0	$C_2H_3O_2Na$

* Справочник химика. В 6 т. / Под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд. Л.: Химия, 1965. Т. 3. С. 211–216.

** Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем. В 4 т. / Под ред. А. Д. Пельша. Л.: ГХИ, 1961. Т. 3. С. 1491.

*** *Apelblat A. Citric acid. New York: Springer Int. Publ., 2014. P. 273.*

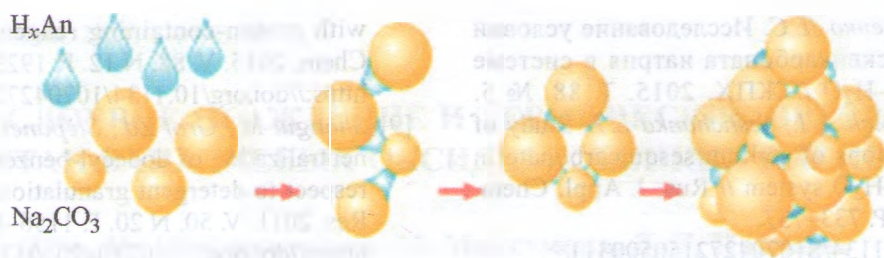


Рис. 5. Схема образования агломерата при «сухой» нейтрализации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$.

■ слоя кристаллизующихся солей увеличивается в результате уменьшения их растворимости (см. таблицу). Вода, поступившая с раствором H_xAn , расходуется на образование кристаллогидратов солей угольной и других кислот, в результате чего продукты синтеза переходят в сыпучее порошкообразное состояние.

Экспериментально показано [8], что наряду с физико-химическими процессами при «сухой» нейтрализации происходит и агломерация частиц благодаря образованию связующего — производных протонсодержащих реагентов. По мере нейтрализации H_xAn и насыщения жидкостного слоя соответствующими солями вязкость и количество связующего увеличиваются, что в свою очередь приводит к росту деформируемости твердых частиц и степени насыщения порошкообразной реакционной массы связующим. В результате продолжительность образования гранул сокращается, а в системе формируются гранулы в соответствии со схемой, приведенной на рис. 5, преимущественно размером 0.106–1.0 мм, зависящим от природы связующего, каковым является образующаяся натриевая соль кислоты.

Как ранее было отмечено [8], при использовании лимонной кислоты количество цитрата натрия (связующего) образуется сравнительно больше, чем при использовании ортофосфорной, уксусной и серной кислот. Следовательно, степень насыщения порошкообразной массы связующим и доля крупной фракции, размером более 1.0 мм, выше. При связывании свободной воды в кристаллизационную происходит цементация образующихся солевых мостиков и упрочнение связей между частицами, что обуславливает стабилизацию структуры гранул.

Выводы

При «сухой» нейтрализации одно- (уксусной) и многоосновных (ортофосфорной, лимонной, серной) кислот (H_xAn) в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$ при избытке Na_2CO_3 происходит образование смешанной соли угольной кислоты $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за счет взаимодействия образующегося CO_2 с CO_3^{2-} -

анионами в жидкостном слое на поверхности раздела фаз, а также солей кислот H_xAn (фосфатов, цитратов, ацетатов, сульфатов натрия). Смесь данных солей представляет собой сыпучий порошкообразный продукт, в котором преобладают гранулы размером 0.106–1.0 мм. Размер гранул и распределение их по размерам зависят от типа образующейся соли кислот, которая является связующим при агломерации частиц в гранулы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Сумич Андрей Иванович, к.т.н., в.н.с. лаборатории минеральных удобрений ИОНХ НАН Беларуси, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2807-850X>

Ещенко Людмила Семеновна, д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии УО БГТУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7356-3942>.

Список литературы

- [1] Pat. US 20160083677 (publ. 2016). Structured detergent particles and granular detergent compositions containing the same.
- [2] Pat. CN 103690461 (publ. 2014). Skin-protecting shower gel.
- [3] Pat. KR 20130012740 (publ. 2013). Skin pack composition with function of generating microbubble and manufacturing method of the same.
- [4] Pat. PL 2002077141 (publ. 2002). Phosphate-free powder detergent composition and method for production.
- [5] Pat. WO 2014003845 (publ. 2014). Low density builder and detergent particles via high shear agglomeration.
- [6] Pat. MY 152191 (publ. 2014). Production of anionic surfactant granules by in situ neutralization.

- [7] Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 5. С. 689–694 [Sumich A. I., Yeshchanka L. S. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 733–737. <https://doi.org/10.1134/S1070427215050031>].
- [8] Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na_2CO_3 с протонсодержащими реагентами // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 12. С. 1676–1680 [Sumich A. I., Yeshchanka L. S. Study of the composition and properties of products formed in interaction of Na_2CO_3 with proton-containing reagents // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 12. P. 1923–1927. <https://doi.org/10.1134/10704272150120038>].
- [9] Šhongut M., Grof Z., Štěpánek Fr. Kinetics of dry neutralization of dodecyl-benzenesulfonic acid with respect to detergent granulation // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. N 20. P. 1156–11584. <https://doi.org/10.1021/ie201047r>
- [10] Šhongut M., Smrčka D., Štěpánek Fr. Experimental and theoretical investigation of the reactive granulation of sodium carbonate with dodecyl-benzenesulfonic acid // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 86. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.003>