

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

© А. И. Сумич<sup>1</sup>, Л. С. Ещенко<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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 ( $\text{H}_x\text{An}$ ) 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворения в поверхностном жидкостном слое образующегося  $\text{CO}_2$  и его взаимодействия с  $\text{CO}_3^{2-}$ -анионами с образованием эквивалентного количества  $\text{HCO}_3^-$ -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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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 ( $\text{H}_x\text{An}$ )], 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так и посредством перестройки первичной кристаллической решетки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в результате замещения  $\text{Na}^+$ , компланарно расположенных с анионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , ионами  $\text{H}^+$ .

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:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (АО «ЛенРеактив», х.ч.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ТОО «Казфосфат», пищевая), лимонную, уксусную и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (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 2.5–10.5 мл·мин<sup>-1</sup>. В реакционном сосуде фиксировали температуру, объем выделяющегося  $\text{CO}_2$  определяли по объему вытесненного насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  из бюретки 2.

Долю  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , приведенный к нормальным условиям (мл);  $V_{\text{CO}_2}^{\text{теор}}$  — теоретически рассчитанный объем  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), так и объема выделившегося  $\text{CO}_2$ . В последующие 6–7 мин (второй участок) отмечается постепенное снижение температуры до 35–36°C, после чего в течение 10–15 мин (третий

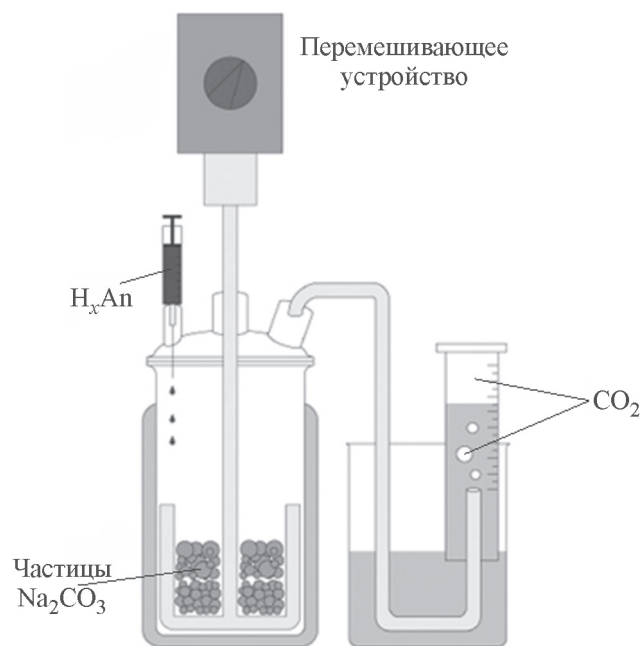


Рис. 1. Установка для «сухой» нейтрализации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворами кислот и определения объема  $\text{CO}_2$ .

1 — реакционный сосуд, 2 — бюретка для измерения объема  $\text{CO}_2$ .

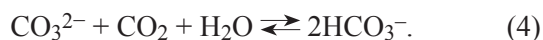
участок) температура и объем выделившегося  $\text{CO}_2$  остаются практически неизменными.

Резкий подъем температуры на первом этапе обусловлен протеканием экзотермического процесса гидратации карбоната натрия (3), а интенсивное выделение  $\text{CO}_2$  в газовую фазу происходит в результате протекания реакции разложения карбоната натрия (2):



Процессы (2) и (3) протекают на поверхности частиц  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в жидкостной пленке, образующейся на границе раздела фаз (рис. 3).

Содержание ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в поверхностном жидкостном слое зависит от температуры, влияющей на растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и концентрации  $\text{H}_x\text{An}$ . Выделяющийся газообразный  $\text{CO}_2$  растворяется в жидкостном поверхностном слое и при этом взаимодействует с  $\text{CO}_3^{2-}$ -анионами:



Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 2), согласно которым объем  $\text{CO}_2$  в газовой фазе не превышает 40–45% от расчетного. Следовательно, около 55–60% образовавшегося  $\text{CO}_2$  взаимодействует с  $\text{CO}_3^{2-}$ -анионами. В работах [9, 10] при исследовании «сухой» нейтрализации алкилбен-

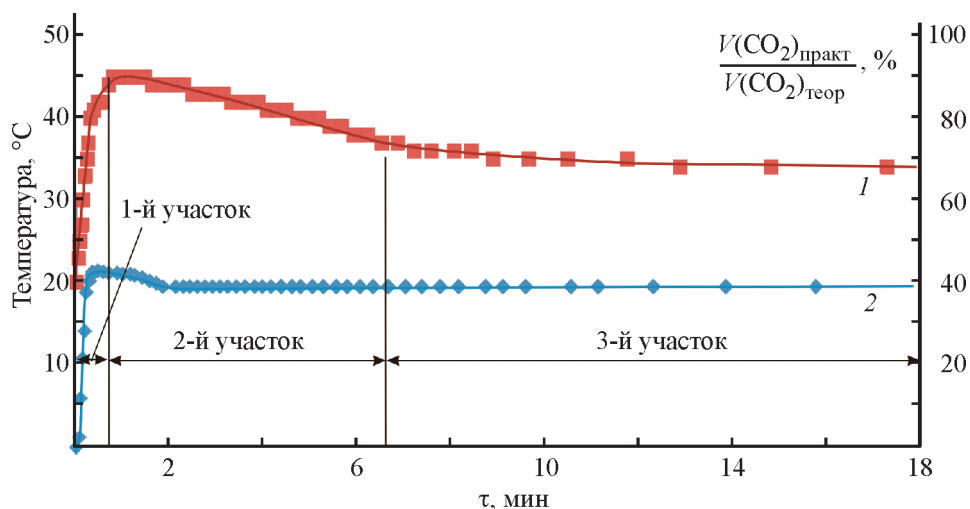


Рис. 2. Зависимость температуры в реакционной зоне (1) и доли  $\text{CO}_2$  в газовой фазе (2) от продолжительности «сухой» нейтрализации в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_3\text{PO}_4$ .

золсульфоновой кислоты карбонатом натрия также отмечено наличие в жидкостной пленке растворенного  $\text{CO}_2$  и его частичное выделение в газовую фазу. Образование  $\text{HCO}_3^-$ -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  $\text{CO}_2$  с  $\text{CO}_3^{2-}$  в жидкостной пленке и формирование сесквикарбоната натрия, протекают и при «сухой» нейтрализации всех исследуемых кислот  $\text{H}_x\text{An}$  — 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  $\text{NaHCO}_3$  (см. таблицу), который может кристаллизоваться в первую очередь. Кристаллизация  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_x\text{An}$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  определяется диффузией  $\text{H}^+$  к поверхности непрореагировавшего  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которая и лимитирует процесс «сухой» нейтрализации.

Площадь поверхности твердой фазы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от 2.5 до 7.5  $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  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-

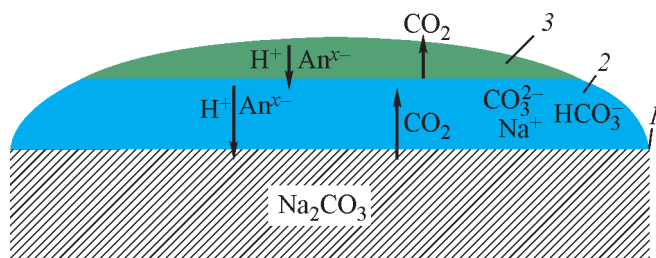


Рис. 3. Схема процесса «сухой» нейтрализации в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$ .

1 — поверхность  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 — поверхностный жидкостный слой, 3 — жидкая фаза.

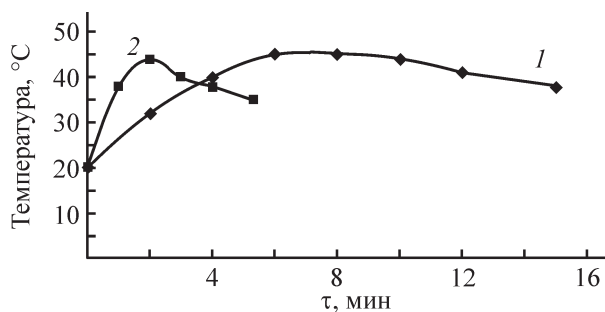


Рис. 4. Зависимость температуры реакционной массы от продолжительности «сухой» нейтрализации в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_3\text{PO}_4$ .

Расход ( $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ): 1 — 2.5, 2 — 7.5.

Растворимость карбонатсодержащих соединений и натриевых солей  $\text{H}_x\text{An}$  в зависимости от температуры

Температура, °С	Растворимость, г/100 г $\text{H}_2\text{O}$													
	$\text{Na}_2\text{CO}_3^*$		$\text{NaHCO}_3^*$	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2^{**}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4^*$		$\text{Na}_2\text{HPO}_4^*$		$\text{Na}_2\text{SO}_4^*$		$\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{***}$		значение	твердая фаза
	значение	твердая фаза			значение	твердая фаза	значение	твердая фаза	значение	твердая фаза	значение	твердая фаза	значение	твердая фаза
20	21.8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	9.59	18.3	12.1	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	7.66	$\alpha\text{—Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	19.2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$	33.8	$\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \times 5.5\text{H}_2\text{O}$	46.5	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \times 3\text{H}_2\text{O}$
25	29.4		10.38	—	14.0		12.14		27.9		35.0		—	—
30	39.7		11.1	21.15	16.3		24.2	$\beta\text{—Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	40.8		36.4		54.5	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \times 3\text{H}_2\text{O}$
35	—		—	—	—		42.9	$\beta\text{—Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—		38.1		—	—
40	48.8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	12.7	23.95	20.2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	55.1	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48.4	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	39.9		65.5	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \times 3\text{H}_2\text{O}$
45	—		—	—	—		—		—		41.8		—	—
50	47.3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	—	26.78	29.4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	80.2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46.6	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	41.4	$\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \times 2\text{H}_2\text{O}$	83	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \times 3\text{H}_2\text{O}$
55	—		—	—	—		—		—		41.9		—	—
60	46.4	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	16.4	22.89	54.3	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$	82.9	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45.3	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	42.5		139.5	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$
65	—		—	—	—		—		—		43.2		—	—
70	45.6	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	—	24.56	—		87.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44.1	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	43.9		146.0	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$
75	—		—	—	—		—		—		—		—	—
80	45.1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	20.2	26.36	68.0	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$	92.4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43.3	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	—		153.0	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$
85	—		—	—	—		—		—		—		—	—
90	44.9	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	—	27.87	—		100.5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42.7	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	—		161.0	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$
95	—		—	—	—		105.8	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	—		—		—	—
100	44.7	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	24.3	29.37	94.6	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$	104.1	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	42.3	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	—		170.0	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$

\* 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.

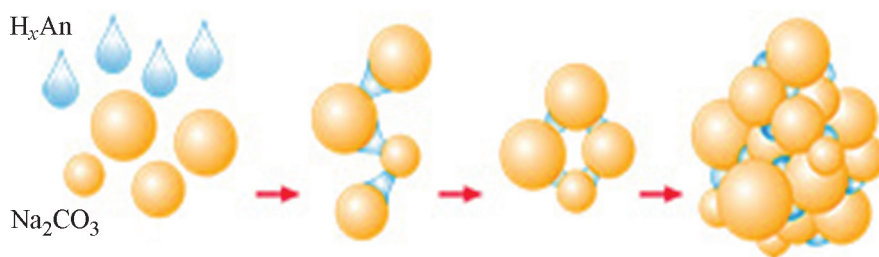


Рис. 5. Схема образования агломерата при «сухой» нейтрализации в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$ .

на слоя кристаллизующихся солей увеличивается в результате уменьшения их растворимости (см. таблицу). Вода, поступившая с раствором  $\text{H}_x\text{An}$ , 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  $\text{H}_x\text{An}$  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 ( $\text{H}_x\text{An}$ ) в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_x\text{An}$  при избытке  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{CO}_2$  с  $\text{CO}_3^{2-}$ -

анионами в жидкостном слое на поверхности раздела фаз, а также солей кислот  $\text{H}_x\text{An}$  (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>

Еценко 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  with proton-containing reagents // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 12. P. 1923–1927. <https://doi.org/10.1134/10704272150120038>].
- [9] Shöngut 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] Shöngut 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>
-