

На правах рукописи



Жубриков Андрей Владимирович

**Разработка совмещенного процесса грануляции и
капсуляции в производстве твердых источников
активного кислорода**

05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и в секторе окислителей Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научные
руководители:

доктор технических наук, профессор

Бобров Дмитрий Александрович,

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева;

кандидат химических наук

Приходченко Петр Валерьевич,

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН; старший научный
сотрудник сектора окислителей

Официальные
оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Петропавловский Игорь Александрович,

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева; профессор кафедры технологии
неорганических веществ

доктор технических наук, профессор

Носов Геннадий Алексеевич,

Московский государственный университет тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова;
зав. кафедрой процессов и аппаратов химической
технологии

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский
государственный машиностроительный университет
(МАМИ)».

Защита состоится 28 февраля 2013 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 в конференц-зале РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «__» января 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.03



Женса А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Пероксид водорода – экологически безопасный, эффективный, селективный окислитель, активность которого можно регулировать. Этими свойствами обусловлено широкое применение и постоянно возрастающие объемы производства как самого пероксида водорода, так и его твердых носителей. Одной из важных областей использования пероксида водорода является производство твердых источников активного кислорода, которые находят широкое применение в медицине, текстильной промышленности, в производстве синтетических моющих средств, в бытовой химии, животноводстве и других сферах. Среди твердых источников активного кислорода наиболее известен перкарбонат натрия (пероксосольват карбоната натрия, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$), который используется как окислитель в химическом производстве, как отбеливающий реагент в текстильной промышленности, а также в качестве компонента синтетических моющих средств. Это обуславливает рост объемов производства перкарбоната натрия как в России, так и мире в целом. В России объем производства перкарбоната достиг 80 000 т/год.

Большинство современных коммерческих твердых источников активного кислорода можно разделить на два основных класса: пероксосольваты, или пероксогидраты, которые являются молекулярными аддуктами пероксида водорода, и пероксиды металлов, в которых пероксид входит в состав кристаллической структуры в виде аниона O^{2-} . Пероксосольваты на рынке представлены перкарбонатом натрия и пероксогидратом мочевины (гидроперит), а среди пероксидов металлов наиболее широко применяются пероксид кальция и пероксид цинка. Главным фактором, снижающим эффективность применения твердых источников активного кислорода, является их недостаточно высокая стабильность как в виде отдельного продукта, так и в составе моющих средств и других композиций.

В большинстве современных производств твердых источников активного кислорода стабилизация достигается грануляцией продукта с последующей капсуляцией гранул. При этом в используемых технологиях процессы грануляции и капсуляции являются независимыми и осуществляются на разных стадиях. Использование дополнительной стадии в производстве твердых источников активного кислорода увеличивает время нахождения действующего вещества в производственном процессе, что может снижать содержание активного кислорода в конечном продукте и приводит к увеличению его себестоимости. В этой связи разработка процесса стабилизации твердых источников активного кислорода, позволяющего осуществлять грануляцию и капсуляцию продукта на одной технологической стадии, является актуальной проблемой современной химической технологии.

Цель и задачи работы. Цель исследования заключается в разработке совмещенного процесса грануляции и капсуляции в производстве твердых источников активного кислорода.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методики совмещенного процесса грануляции и капсуляции твердых источников активного кислорода в лабораторных условиях. Определение критериев подбора капсулирующего агента и выбор веществ, которые могут быть использованы в

качестве гранулирующих и капсулирующих добавок в совмещенном процессе грануляции и капсуляции твердых источников активного кислорода.

2. Разработка и конструирование лабораторной установки сушилки-гранулятора.

3. Получение образцов стабилизированных перкарбоната натрия и пероксида цинка с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции в лабораторной сушилке-грануляторе.

4. Проведение сравнительного исследования поверхности и объема гранул перкарбоната натрия и пероксида цинка методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

5. Определение факторов, влияющих на стабильность твердых источников активного кислорода, и разработка эффективного и доступного метода оценки стабильности коммерческих твердых источников активного кислорода.

6. Оценка эффективности использования различных капсулирующих агентов.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования в данной работе выбраны перкарбонат натрия и пероксид цинка, как представители двух разных классов (соответственно пероксосольватов и пероксидов металлов) коммерческих твердых источников активного кислорода.

Научная новизна. Разработан новый метод стабилизации твердых источников активного кислорода, который заключается в том, что в производстве в одной технологической стадии реализуется совмещенный процесс грануляции и капсуляции. Осаждение гранулирующего и капсулирующего агентов в процессе сушки и формирование гранулы продукта и капсулирующего покрытия на ее поверхности, соответственно, осуществляется за счет больших различий в значениях растворимости компонентов исходного раствора.

Разработана и сконструирована лабораторная сушилка-гранулятор, на которой на примере перкарбоната натрия и пероксида цинка впервые реализован совмещенный процесс грануляции и капсуляции твердых источников активного кислорода и получены экспериментальные образцы.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии впервые показано, что применение совмещенного процесса грануляции и капсуляции в производстве твердых источников активного кислорода позволяет получить капсулирующее покрытие на поверхности гранул продукта.

Разработан новый эффективный метод оценки стабильности твердых источников активного кислорода, который заключается в измерении содержания активного кислорода в образце в зависимости от времени его нахождения в токе влажного углекислого газа. Мерой стабильности продукта впервые предложено считать период полуразложения, т. е. время, за которое содержание активного кислорода в исследуемом образце снижается вдвое по сравнению с исходным.

Установлено, что использование в совмещенном процессе грануляции и капсуляции в качестве капсулирующего агента полифосфата натрия или оксиэтилидендифосфоновой кислоты с концентрацией в исходном растворе равной 1% (здесь и далее концентрация в массовых %) позволяет получать капсулирующее покрытие на поверхности гранул перкарбоната натрия и пероксида цинка, которое эффективно стабилизирует продукт.

На защиту выносятся:

- Методика совмещенного процесса капсуляции и грануляции в производстве твердых источников активного кислорода на примере перкарбоната натрия и пероксида цинка.

- Инженерные расчеты и принципиальная схема лабораторной сушилки-гранулятора для получения экспериментальных образцов твердых источников активного кислорода с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции.

- Результаты исследования элементного состава поверхности и объема гранул перкарбоната натрия, полученных с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции в лабораторной сушилке-грануляторе из растворов, содержащих полифосфат натрия различной концентрации, и из растворов, содержащих оксиэтилидендифосфоновую кислоту и нитрилотриметилфосфоновую кислоту с концентрацией 1%, соответственно.

- Результаты изучения элементного состава поверхности и объема гранул пероксида цинка, полученных с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции в лабораторной сушилке-грануляторе из растворов, содержащих полифосфат натрия различной концентрации.

- Методика оценки стабильности твердых источников активного кислорода в токе влажного углекислого газа

- Результаты исследования стабильности в токе влажного углекислого газа образцов твердых источников активного кислорода, полученных с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции.

Практическая значимость работы. Результаты работы могут быть использованы в производстве твердых источников активного кислорода, таких, как перкарбонат натрия, пероксид кальция, пероксигидрат мочевины, пероксид цинка и др., а также в производстве широкого спектра соединений, для стабилизации которых необходима грануляция и капсуляция.

Разработанные в ходе выполнения данной работы подходы по изучению процессов капсуляции твердых источников активного кислорода методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии могут применяться при дальнейшем изучении указанных процессов, при разработке технологии производства стабилизированных пероксидсодержащих соединений, а также при исследовании эффективности формирования пленок и покрытий в других технологиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XVII Украинской конференции по неорганической химии (Львов, 15 – 19 сентября 2008 г.), V конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 1 – 30 ноября 2010 г.), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 6 – 11 июня 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 25 – 30 сентября 2011 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 работы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ к опубликованию, и 4 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнены инженерный расчет и сконструирована лабораторная установка сушилки-гранулятор, сконструирована

установка по изучению стабильности образцов в токе влажного углекислого газа, выполнена вся экспериментальная работа по получению образцов твердых источников активного кислорода и исследованию их стабильности. Собраны, обработаны и проанализированы результаты исследования экспериментальных образцов методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и другими методами, подготовлены материалы для публикаций.

Связь работы с научными программами. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №№ 08-03-00537, 09-03-12151, 09-03-92476, 11-03-12131, 11-03-92478, 11-03-00551) и Министерством образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0428).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, главы с описанием инженерного расчета и принципиальной схемы лабораторной установки сушилки-гранулятора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии. Работа изложена на 139 страницах и содержит 31 таблицу, 31 рисунок. Список цитируемой литературы включает 195 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования.

В главе 1, литературном обзоре, описаны современные твердые источники активного кислорода, среди которых гидроперит, перкарбонат натрия, пероксиды кальция, магния и цинка, обсуждаются известные к настоящему времени методы грануляции и капсуляции твердых источников активного кислорода на примере производства перкарбоната натрия, отмечается наличие в существующих технологиях производства твердых источников активного кислорода дополнительной технологической стадии, необходимой для осуществления процесса капсуляции, и обосновывается актуальность данной работы.

В главе 2 представлен инженерный расчет и описание лабораторной сушилки-гранулятора, которая была сконструирована и использовалась в данной работе для получения экспериментальных образцов твердых источников активного кислорода. Приведены исходные данные, материальный и тепловой баланс процесса сушки, гидродинамический расчет. Представлена принципиальная схема лабораторной установки сушилки-гранулятора (рис. 1), основными узлами которой являются реактор, двухшнековый смеситель – гранулятор, сушилка «кипящего слоя», нагреватель воздуха, вентилятор, циклон и фильтр мокрой очистки.

В главе 3, экспериментальной части, приведены методики получения экспериментальных чистых и стабилизированных образцов перкарбоната натрия и пероксида цинка, описаны состав и концентрации реакционных растворов, приведены характеристики использованных реагентов и результаты химического анализа для синтезированных соединений. В данной главе представлены результаты химического анализа образцов на содержание активного кислорода, полученных в ходе исследования стабильности твердых источников активного кислорода.

В качестве основных методов исследования использовали методы химического анализа (определение содержания активного кислорода методом перманганатометрии),

рентгенофазовый анализ¹ (дифрактометр Bruker D8 Advance), термогравиметрию¹ (Thermobalance, TG50 Mettler, Toledo), дифференциальную сканирующую калориметрию¹ (дифференциальный сканирующий калориметр DSC 822 Mettler, Toledo), рентгенофотоэлектронную спектроскопию¹ (рентгенофотоэлектронный спектрометр Kratos Axis Ultra). Микрофотографии образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения FEI Sirion¹).

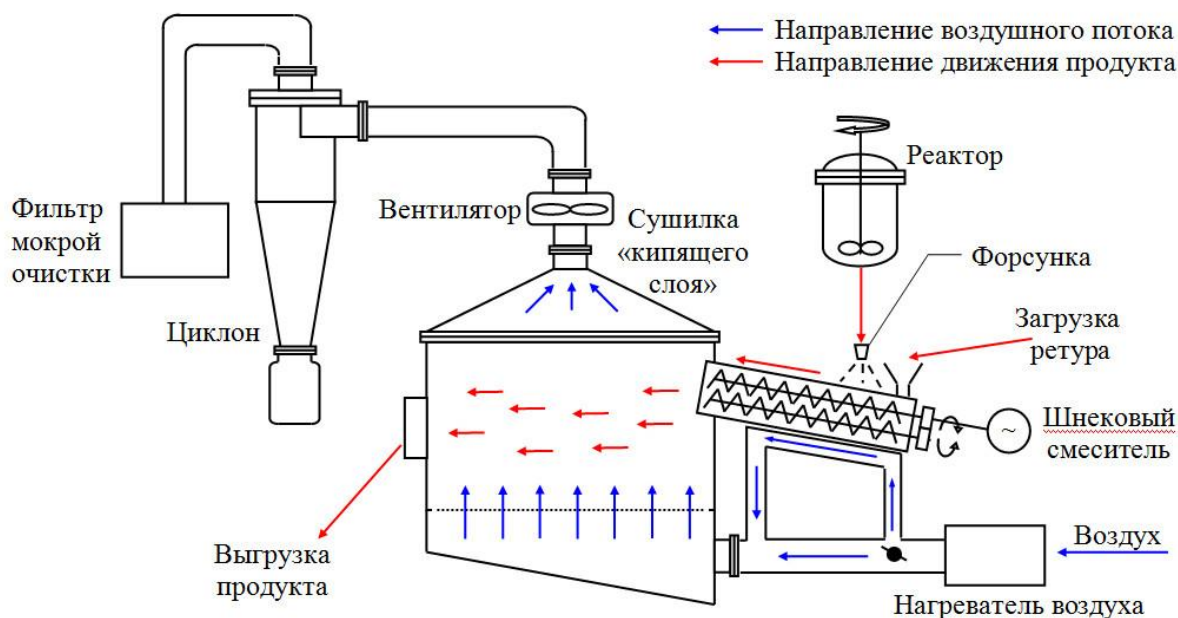


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки сушилки-гранулятора.

Глава 4. Обсуждение результатов.

4.1. Грануляция твердых источников активного кислорода пероксосульфатом натрия.

Среди гранулирующих агентов, которые используются в производстве твердых источников активного кислорода, наиболее широко применяется «жидкое стекло» (водный раствор силиката натрия). Как известно, силикаты стабилизируют пероксид водорода, что позволяет вводить гранулирующий агент в исходные водно-пероксидные системы. Следует отметить, что ни в одной из известных нам работ по грануляции твердых источников активного кислорода не рассматривается процесс взаимодействия «жидкого стекла» и пероксида водорода. Однако в последнее время было показано [J. Żegliński, A. Cabaj et.al. // Colloids Surf. B. 2007. V.54. P.165–172], что силикат натрия реагирует с пероксидом водорода с образованием геля пероксосульфата, который содержит значительное количество активного кислорода в своем составе и, по-видимому, представляет собой пероксосольват, в котором молекулы пероксида водорода образуют прочные водородные связи с силикат-анионами.

Действительно, добавление концентрированного (96%) пероксида водорода к 1М водному раствору метасиликата натрия приводит к полной геляции раствора при молярном соотношении $[H_2O_2]/[Si(IV)] \geq 8$. Последовательное промывание этанолом и высушивание в вакууме позволяет получить хорошо растворимый в воде (до 30 г в 100 г воды) ксерогель пероксосульфата натрия с содержанием активного кислорода 12,5%

¹ Исследования выполнены в Еврейском университете в Иерусалиме (The Hebrew University of Jerusalem).

(содержание пероксогрупп 25,0%, соответственно). Исследование полученного ксерогеля методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показывает, что, пероксосиликат натрия разлагается с экзоэффектом при температуре около 60°C (рис. 2). Образующийся после нагревания выше 60°C продукт практически не растворим в воде, очевидно, вследствие образования кремниевой кислоты в процессе разложения пероксосиликата.

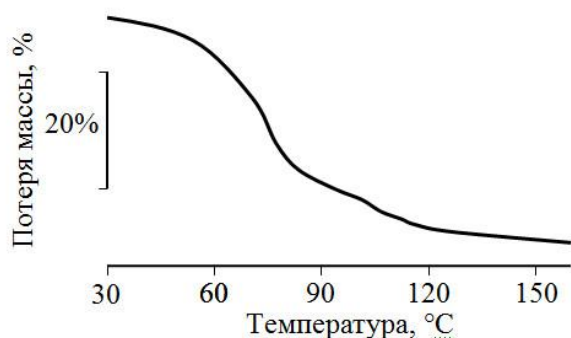


Рис.2. Кривая термогравиметрии ксерогеля пероксосиликата натрия.

Таким образом, использование «жидкого стекла» при грануляции твердых источников активного кислорода представляется оправданным, поскольку образующийся ксерогель пероксосиликата содержит значительное количество пероксида водорода в своем составе, и поэтому общее содержание активного кислорода в продукте не снижается. При использовании силиката натрия в качестве гранулирующего агента в производстве твердых источников активного кислорода следует надежно контролировать температурный режим кристаллизации и сушки продукта с тем, чтобы температура на поверхности гранул не превышала температуру разложения пероксосиликата натрия, т.е. 60°C.

4.2. Совмещенный процесс грануляции и капсуляции перкарбоната натрия.

Совмещение процессов грануляции и капсуляции в одной технологической стадии возможно, если гранулирующий и капсулирующий агенты находятся в одном растворе. В случае производства пероксогелей, например перкарбоната натрия, гранулирующий и капсулирующий агенты загружаются в реакционный раствор, содержащий исходные реагенты (например, соду и пероксид водорода). Основное требование к капсулирующему агенту - это инертность по отношению к другим компонентам раствора и значительно более высокая растворимость. В процессе распыления реакционного раствора частицы ретурта смачиваются реакционным раствором. В результате удаления воды в процессе сушки в первую очередь выделяются менее растворимый продукт (перкарбонат натрия) и гранулирующий агент (пероксосиликат), который соединяет кристаллы твердого источника активного кислорода и формирует гранулу. Капсулирующий агент за счет высокой растворимости выпадает в момент полного испарения воды с поверхности гранулы и формирует покрытие на ее поверхности. Вероятно, данный подход можно использовать и для грануляции и капсуляции порошка готового продукта, распыляя над ним раствор, содержащий капсулирующий и гранулирующий агенты.

В данной работе в качестве капсулирующих агентов для получения экспериментальных образцов перкарбоната натрия с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции были выбраны полифосфат натрия, оксиэтилидендифосфоновая кислота и нитрилотриметилфосфоновая кислота. Указанные соединения удовлетворяют следующим условиям, необходимым для потенциального применения в совмещенном процессе грануляции и капсуляции твердых источников активного кислорода: 1) низкая стоимость; 2) отсутствие

токсичности; 3) инертность (к H_2O_2 , CO_2 и др.) и 4) высокая растворимость в воде (>50 г на 100 г воды).

В ходе выполнения данной работы с использованием лабораторной установки сушилки-гранулятора получали экспериментальные образцы из реакционного раствора, содержащего 1, 3, 5 и 8% полифосфата натрия, а также, не содержащего капсулирующий агент. На рис.3 представлены микрофотографии гранул перкарбоната натрия, полученных на лабораторной установке сушилке-грануляторе с добавлением в реакционный раствор 5% полифосфата натрия. Объем гранул представлен «склеенными» кристаллами перкарбоната натрия (наличие одной кристаллической фазы подтверждено рентгенофазовым анализом), причем на сколе (рис. 3Б) видна слоистая структура гранулы, сформированная в результате неоднократного прохождения через сушилку-гранулятор. На поверхности гранулы продукта (рис 3А и 3Г) не наблюдается отдельных кристаллов перкарбоната натрия.

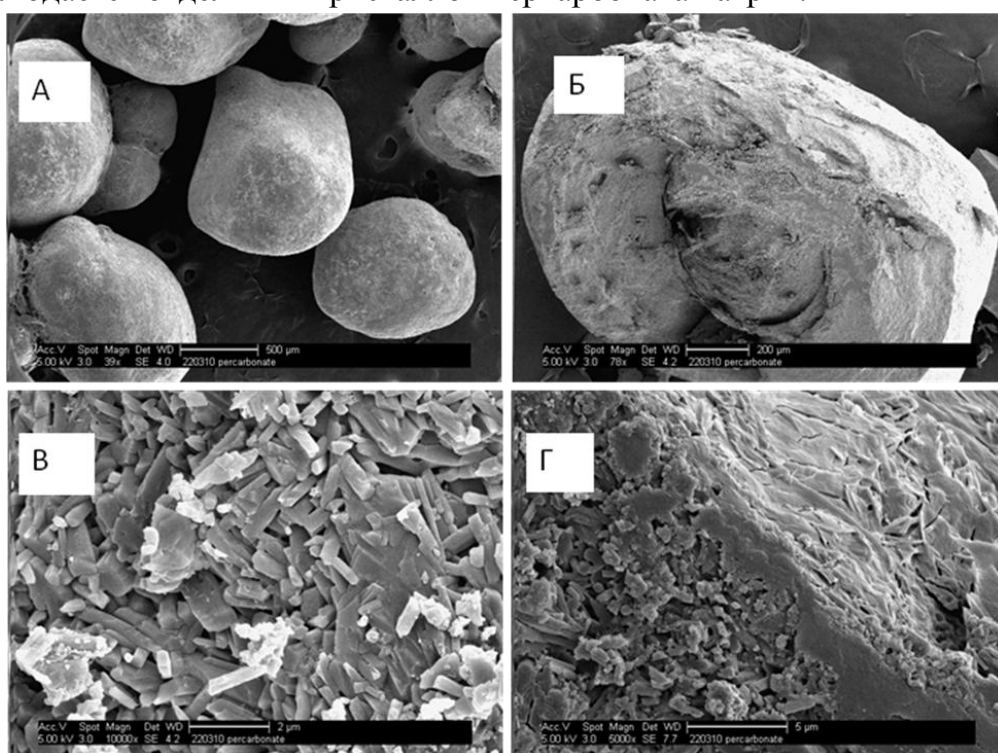


Рис.3. Микрофотографии гранул перкарбоната натрия, полученных из раствора, содержащего 5% полифосфата натрия (А- целые гранулы, Б –скол гранулы, В – ядро гранулы, Г – скол и поверхность гранулы).

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проведено сравнительное изучение состава поверхности и объема гранул перкарбоната, полученных из растворов с различным содержанием полифосфата натрия. Поскольку длина пробега свободного электрона в твердом материале не больше 3 нм, метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии позволяет получить качественные и количественные данные об элементном составе поверхности, толщиной менее 3 нм. Анализируя поверхности целых гранул и порошка, полученного перемалыванием гранул того же образца, можно получать данные о химическом составе поверхности гранул и в среднем по всему объему гранул образца. В данной работе методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили элементный анализ целых гранул перкарбоната натрия, полученных на лабораторной установке сушилке-грануляторе с добавлением в реакционный раствор 3, 5 и 8% полифосфата натрия, и порошка, полученного

перетиранием гранул перкарбоната натрия, синтезированных из раствора с добавлением 8% полифосфата натрия. В качестве эталонного образца использовали порошок чистого перкарбоната натрия. Результаты исследования представлены на рис. 4 и 5 и в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты анализа образцов перкарбоната натрия методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Пик	Массовая концентрация (%) элемента				
	Порошок чистого перкарбоната натрия	Цельные гранулы перкарбоната натрия, полученные из растворов с соответствующей концентрацией полифосфата натрия (ПФН), анализ состава поверхности гранул			Порошок гранул перкарбоната, полученных из 8% раствора полифосфата, анализ состава всей гранулы
		3% ПФН	5% ПФН	8% ПФН	
Na1s	32,7	36,6	32,2	31,1	34,9
O1s	48,1	44,7	44,1	42,1	44,4
C1s	18,7	9,1	9,7	10,7	17,4
Cl2p	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
P2p	0,0	8,6	13,0	15,5	1,3
Si2p	0,0	0,4	0,4	0,3	1,6

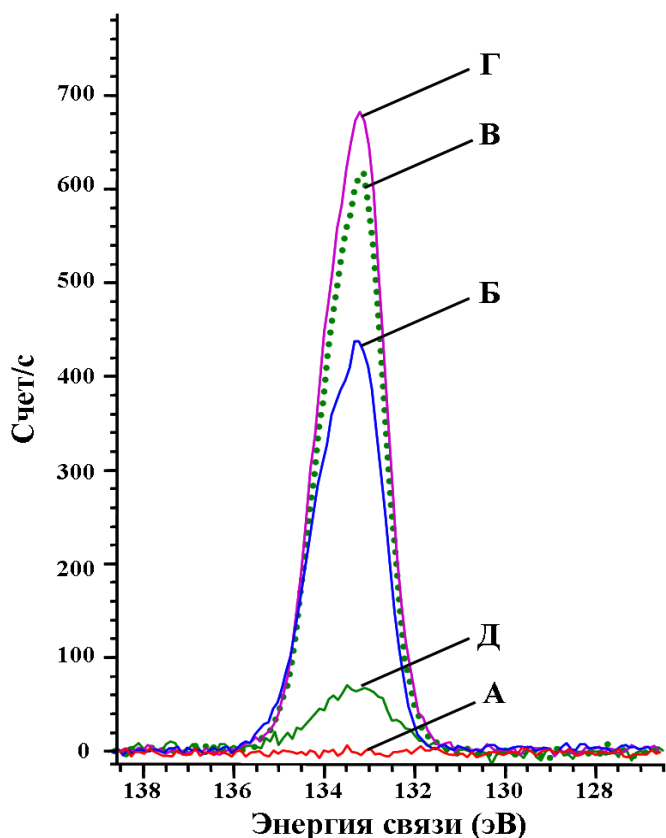


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры P 2p уровня порошка $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (А); гранул перкарбоната натрия, полученных из 3, 5 и 8% растворов полифосфата (Б, В, Г соответственно); и перетертых в порошок гранул перкарбоната натрия, полученных из 8% раствора полифосфата (Д).

По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, основными элементами, входящими в состав исследуемых образцов, являются углерод, натрий и кислород (таблица 1). Относительное содержание этих элементов соответствует основной фазе - пероксосольвату карбоната натрия. Кроме того, рентгенофотоэлектронные спектры всех исследуемых образцов содержат малоинтенсивный пик электронов Cl 2p уровня, отвечающий примеси хлорида натрия. Спектры гранулированного перкарбоната натрия, полученного из растворов с содержанием полифосфата натрия 3, 5 и 8%, и порошка, полученного из гранул последнего из указанных образцов,

содержат также сигналы электронов P 2p и Si 2p, которые, по-видимому, следует отнести к полифосфату и пероксосульфату натрия. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (таблица 1), полифосфат и пероксосульфат натрия отсутствуют в

порошке чистого перкарбоната натрия, как и следовало ожидать исходя из методики получения данного образца. Максимальное значение содержания кремния (0,57% масс.) регистрируется для порошка, полученного перетиранием гранул перкарбонат натрия, т.е. отвечает среднему содержанию кремния во всем объеме образца и в несколько раз превышает его концентрацию на поверхности гранул. Это свидетельствует о том, что пероксосульфат находится внутри гранул перкарбоната.

Результаты анализа исследуемых образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии на содержание полифосфата, позволяют сделать вывод об осаждении полифосфата преимущественно на поверхности гранул перкарбоната натрия. Так, в области рентгенофотоэлектронного спектра, отвечающего электронам $P\ 2p$ уровня (рис. 4), наиболее интенсивные сигналы (спектры на рис. 4 **Б**, **В** и **Г**) соответствуют образцам цельных гранул перкарбоната натрия, полученных из растворов, содержащих 3, 5 и 8% полифосфата натрия, соответственно. Наименее интенсивный сигнал в указанной области спектра наблюдается для перетертых гранул, причем интенсивности сигналов для цельных и перетертых гранул одного и того же образца различаются более чем на порядок. В спектре эталонного образца чистого перкарбоната натрия, не содержащего

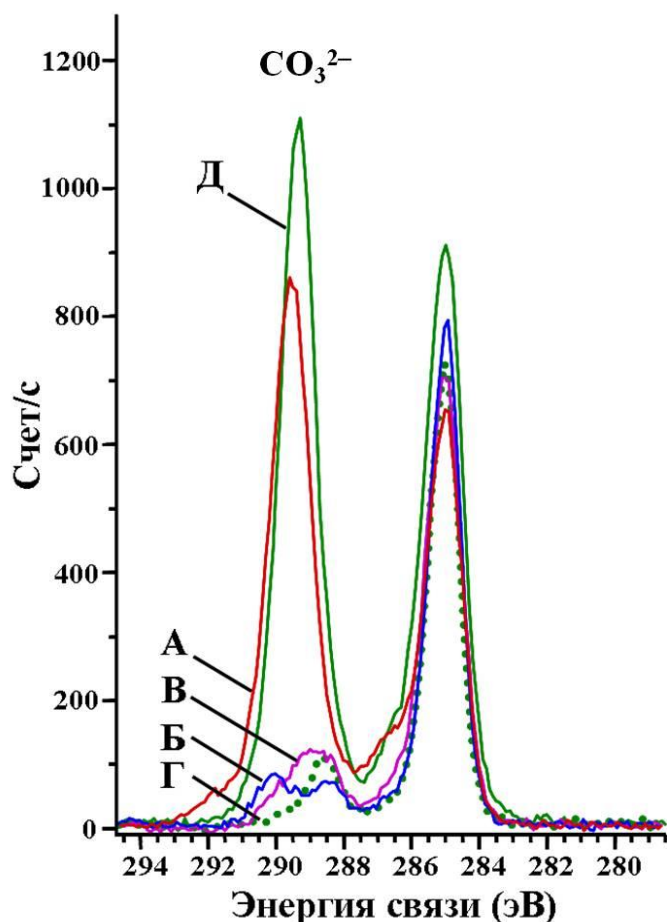


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронные спектры $C\ 1s$ уровня порошка $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (А); гранул перкарбоната натрия, полученных из 3, 5 и 8% растворов полифосфата (Б, В, Г, соответственно) и перетертых в порошок гранул перкарбоната натрия, полученных из 8% раствора полифосфата (Д).

стабилизаторы, сигнал $P\ 2p$ уровня не регистрируется. Наиболее высокое значение содержания полифосфата соответствует поверхности гранул перкарбоната натрия, полученных из реакционного раствора с концентрацией полифосфата натрия 3%. Очевидно увеличение содержания капсулирующего агента в реакционном растворе до 8% не приводит к росту его содержания на поверхности гранул.

Область рентгенофотоэлектронного спектра, отвечающая электронам $C\ 1s$ (рис. 5) содержит два пика с энергиями 285,0 и 289,6 эВ, относящихся к адсорбированному на поверхности образцов углероду и карбонат-анионам в перкарбонате натрия, соответственно. Таким образом, содержание перкарбоната в исследуемых образцах определяется по левому пику с энергией связи 289,6 эВ. Содержание перкарбоната натрия максимально на поверхности эталонного образца, не содержащего стабилизаторов, а также порошка гранул перкарбоната натрия, полученных из раствора с содержанием полифосфата натрия 8%. Таким образом, на поверхности гранул, полученных с

добавлением к реакционному раствору полифосфата натрия, содержание перкарбоната натрия минимально.

Совокупность полученных результатов об относительном распределении элементов на поверхности гранул и в целом по всему объему гранул образца позволяет сделать однозначный вывод о формировании пленки полифосфата натрия на поверхности гранул перкарбоната натрия, причем формирование покрытия достигается уже при добавлении 3% полифосфата в реакционный раствор.

По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии применение в качестве капсулирующего агента оксиэтилидендифосфоновой кислоты также эффективно. Уже при использовании реакционного раствора с концентрацией капсулирующего агента 1% позволяет получить увеличение содержания фосфора на поверхности гранул продукта более чем в два раза по сравнению с общим содержанием в исследуемом образце. Оценка эффективности применения нитрилтриметилфосфоновой кислоты в качестве капсулирующего агента проводилась на основании исследования стабильности полученного продукта.

4.3. Исследование стабильности капсулированных гранул перкарбоната натрия.

Стандартный метод, позволяющий охарактеризовать стабильность перкарбоната натрия и других твердых источников активного кислорода, основан на исследовании зависимости содержания активного кислорода в исследуемом образце от времени его нахождения в климатической камере при относительной влажности 80% и температуре 30-35°C. Однако многократные испытания образцов перкарбоната натрия, полученных в лабораторных условиях, а также различными производителями (ОАО «ХИМПРОМ», ОАО «Перкарбонат») показали, что указанные выше условия эксперимента не являются критическими для исследуемого продукта. После нахождения образцов перкарбоната в климатической камере при влажности 80% и температуре до 40°C в течение 72 ч относительное снижение содержания активного кислорода не превышало 5% от исходных значений. По-видимому, пары воды не являются единственным фактором, вызывающим разложение кристаллов перкарбоната натрия. Выдерживание образцов при температуре 30-40°C также существенно не влияет на их стабильность, поскольку термическая стабильность коммерческих твердых источников активного кислорода достаточно высока. Так, разложение перкарбоната натрия и пероксида цинка не наблюдается при повышении температуры до 100 и 180°C, соответственно, а при более высоких значениях температуры указанные соединения разлагаются с большим экзоэффектом вследствие автокаталитического разложения пероксида. Таким образом, известный метод определения стабильности перкарбоната натрия (выдерживание в климатической камере при повышенной влажности и температуре) не является достаточно эффективным, поскольку не создает критические условия для исследуемого образца и не приводит к его заметному разложению. С другой стороны, простое повышение температуры в климатической камере не позволит контролировать во времени процесс разложения твердых источников активного кислорода, который протекает с большой скоростью.

В данной работе нами предложен новый метод, позволяющий охарактеризовать стабильность большинства твердых источников активного кислорода, который заключается в исследовании зависимости содержания активного кислорода в образцах

от времени их нахождения в токе влажного углекислого газа при комнатной температуре. (Отметим, что сухой углекислый газ инертен по отношению к многим твердым источникам активного кислорода). Преимущество данного метода заключается в том, что он учитывает реальное воздействие на исследуемый продукт наиболее агрессивного компонента окружающей среды, а именно углекислоты, т.е. смеси паров воды и углекислого газа, и позволяет, таким образом, наиболее адекватно оценивать стабильность твердых источников активного кислорода.

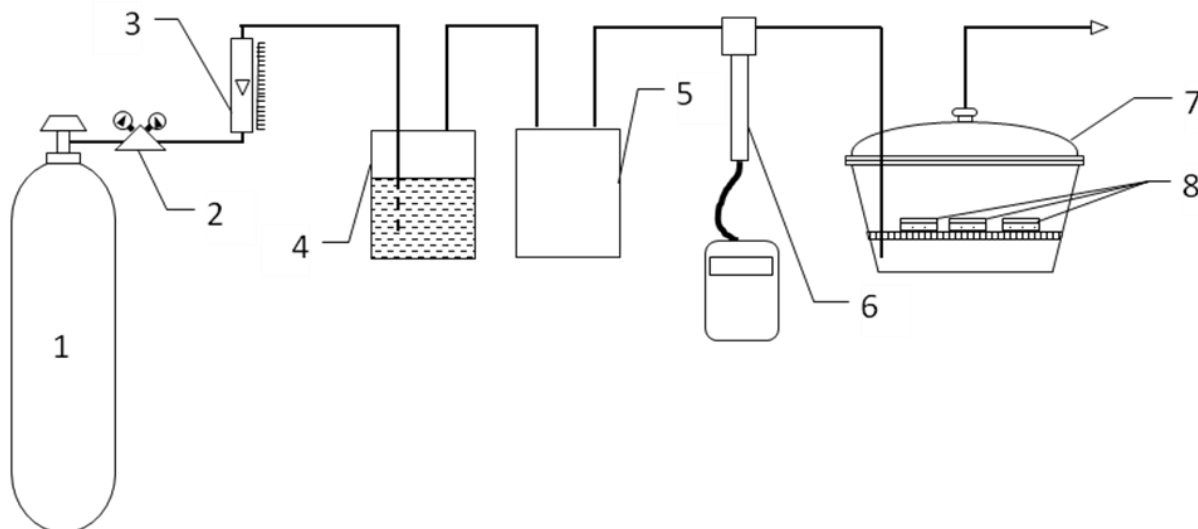


Рис. 6. Схема установки изучения стабильности образцов твердых источников активного кислорода в токе влажного углекислого газа: 1) баллон с CO₂; 2) редуктор; 3) ротаметр; 4) увлажнитель; 5) разделительная емкость; 6) датчик влажности; 7) эксикатор; 8) чашки Петри с образцами.

Схема установки для исследования стабильности твердых источников активного кислорода в токе влажного углекислого газа представлена на рис. 6. Образцы загружали в чашки Петри и помещали одновременно в сосуд вместимостью 5 л (таким образом, обеспечивается идентичность условий эксперимента для всех исследуемых образцов), в нижнюю часть которого подавали углекислый газ с относительной влажностью в пределах 50-55% и расходом 1 м³/час. Необходимую влажность углекислого газа создавали его барботированием через слой воды высотой около 10 см и контролировали гигрометром.

Мерой стабильности исследуемых образцов предлагается считать время полуразложения действующего вещества, т.е. уменьшения содержания активного кислорода в два раза по сравнению с исходным. В данной работе проведено сравнительное исследование стабильности образцов перкарбоната натрия, полученных на лабораторной установке сушилке–грануляторе из реакционных растворов с различной концентрацией капсулирующего агента полифосфата натрия. Результаты сравнительного исследования содержания активного кислорода в гранулах перкарбоната натрия, полученных без добавления (образец 1) и с добавлением 1, 3 и 5% полифосфата в реакционный раствор (образцы 2-4, соответственно), в зависимости от времени их нахождения в токе влажного CO₂ представлены на рис. 7 и в таблице 2.

Полученные предложенным нами методом результаты исследования стабильности образцов позволяют сделать однозначный вывод о том, что капсуляция полифосфатом натрия гранул перкарбоната натрия приводит к значительной стабилизации продукта. При этом наиболее высокая стабильность продукта

(увеличение периода полуразложения в токе влажного углекислого газа в 2 раза) достигается при добавлении к реакционному раствору 1% полифосфата натрия. Увеличение содержания капсулирующего агента в реакционном растворе до 3% и 5%, соответственно, не приводит к дальнейшему увеличению стабильности, а лишь снижает содержание активного кислорода в продукте за счет уменьшения относительного содержания действующего вещества. Вероятно, при формировании гранул из 1% раствора полифосфата натрия образуется покрытие с оптимальной толщиной, которое максимально взаимодействует с подложкой, изолируя кристаллы перкарбоната натрия от контакта с углекислотой. При увеличении толщины пленки полифосфат натрия в силу своей гигроскопичности может проявлять более высокую активность по отношению к влаге, и, соответственно, менее эффективно стабилизирует пероксидсодержащий продукт.

Таблица 2

Результаты исследования стабильности образцов гранул перкарбоната натрия, капсулированных полифосфатом натрия.

Образец	Содержание полифосфата в реакционном растворе, %	Период полуразложения образца, часы
Образец 1	0	15,0
Образец 2	1	30,5
Образец 3	3	27,0
Образец 4	5	25,5

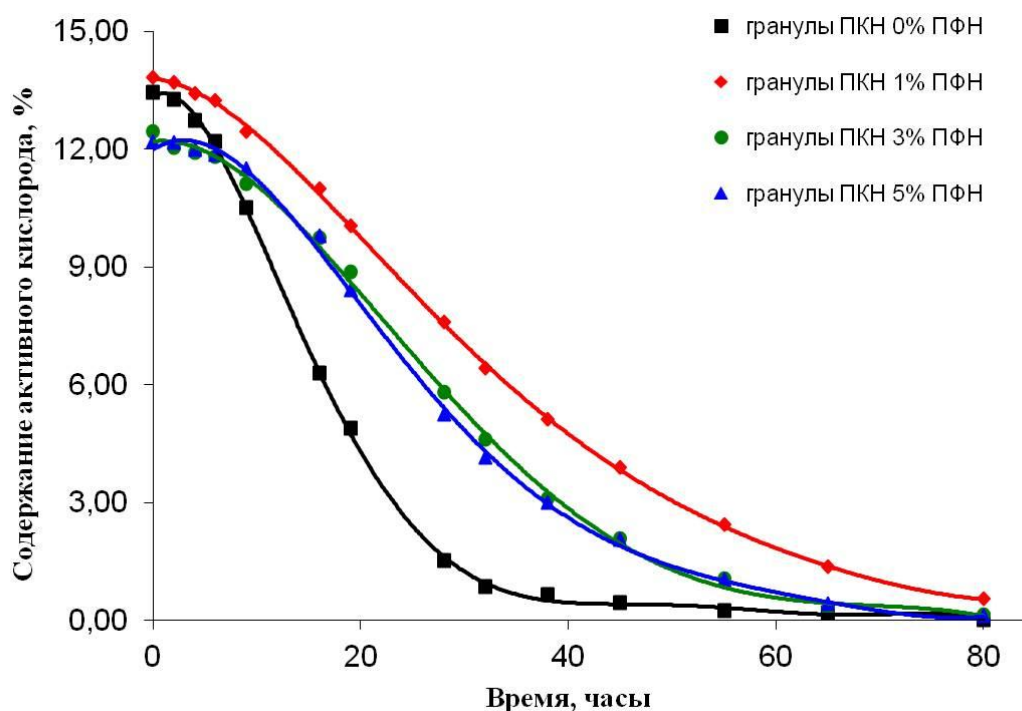


Рис. 7. Содержание активного кислорода в гранулах перкарбоната натрия (ПКН), полученных без добавления и с добавлением 1, 3 и 5 % полифосфата натрия (ПФН) в реакционный раствор, в зависимости от времени их нахождения в токе влажного углекислого газа.

Сравнение полифосфата натрия, оксиэтилидендифосфоновой и нитрило-триметилфосфоновой кислот в качестве капсулирующих агентов (рис. 8) показывает, что помимо полифосфата натрия, стабилизацию перкарбоната натрия обеспечивает

также оксиэтилидендифосфоновая кислота (время полуразложения образца в токе влажного углекислого газа оставляет 28 часов), тогда как нитрилотриметилфосфоновая кислота не эффективна в качестве капсулирующего агента: время полуразложения данного образца меньше, чем для некапсулированного перкарбоната натрия (14 часов, соответственно).

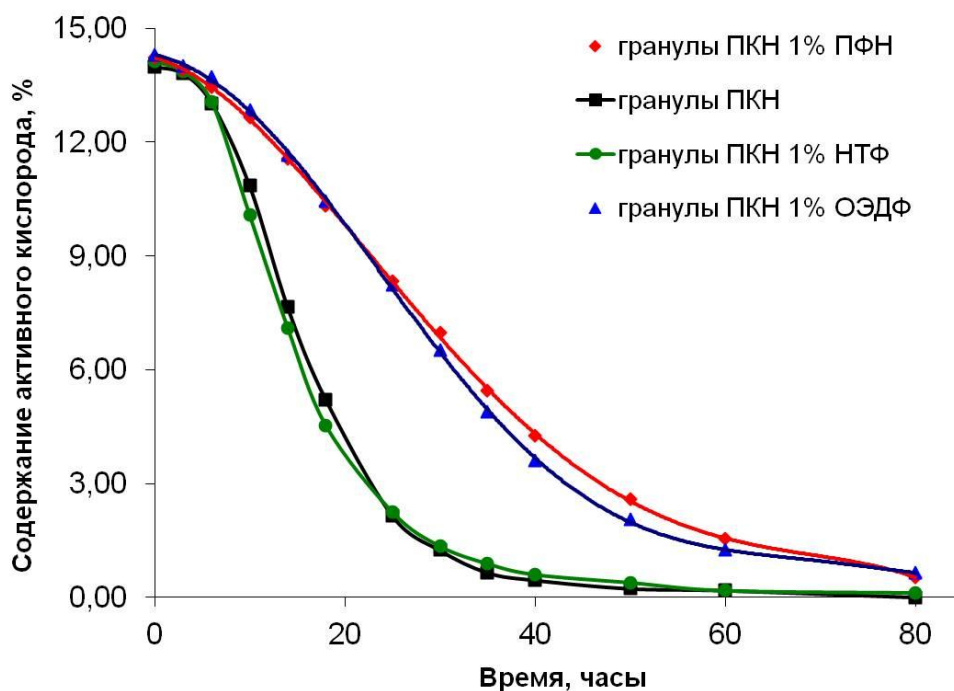


Рис. 8. Содержание активного кислорода в гранулах перкарбоната натрия (ПКН), полученных без добавления и с добавлением 1% полифосфата натрия (ПФН), оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновой кислот (НТФ), соответственно, в реакционный раствор, в зависимости от времени их нахождения в токе влажного углекислого газа.

4.4. Совмещенный процесс грануляции и капсуляции пероксида цинка.

Другое соединение, стабилизация которого изучалась в рамках данной работы – пероксид цинка. Это представитель класса пероксидов металлов, которые плохо растворимы в воде, и поэтому грануляция и капсуляция осуществляется для продукта, полученного на предварительной стадии. Для порошка пероксида цинка, полученного

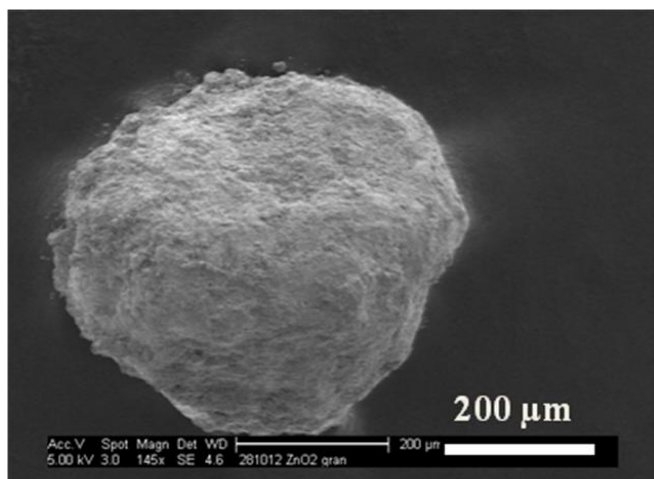


Рис. 9. Микрофотография гранулы пероксида цинка.

заранее взаимодействием соли цинка в щелочной среде с пероксидом водорода, проводили фракционный рассев, фракцию размером менее 0.1 мм загружали в шнек, в который сверху через форсунку распыляли раствор, содержащий гранулирующий и капсулирующий агенты: силикат натрия, пероксид водорода и полифосфат натрия. Образующиеся в шнеке гранулы поступали в сушилку кипящего слоя.

В данной работе с использованием процесса совмещенной грануляции и

капсуляции получены образцы гранул пероксида цинка с различной концентрацией капсулирующего агента. Для получения гранул над порошком пероксида цинка в двухшнековом смесителе-грануляторе распыляли раствор, содержащий пероксид водорода, метасиликат натрия и полифосфат натрия. Образующийся в растворе пероксосиликат натрия обеспечивал формирование гранулы, а полифосфат натрия, концентрацию которого изменяли от 1 до 5%, являлся капсулирующим агентом.

На рис. 9 и 10 представлены микрофотографии гранул пероксида цинка, полученных при использовании в качестве капсулирующего агента 1% раствора полифосфата натрия. На микрофотографиях среза гранул (рис. 10, вверху) видно, что гранула образована кристаллами, которые по данным рентгенофазового анализа являются кристаллами пероксида цинка. Кристаллы соединены между собой гелеобразным веществом, по-видимому, гранулирующим агентом пероксосиликатом натрия. На поверхности гранулы пероксида цинка (рис. 10 внизу) не заметно каких-либо кристаллов. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, содержание цинка на поверхности гранул существенно меньше, чем в среднем по всему объему гранулы. Это позволяет говорить о том, что предлагаемым нами методом удастся сформировать пленку капсулирующего вещества на поверхности, которая закрывает пероксид цинка.

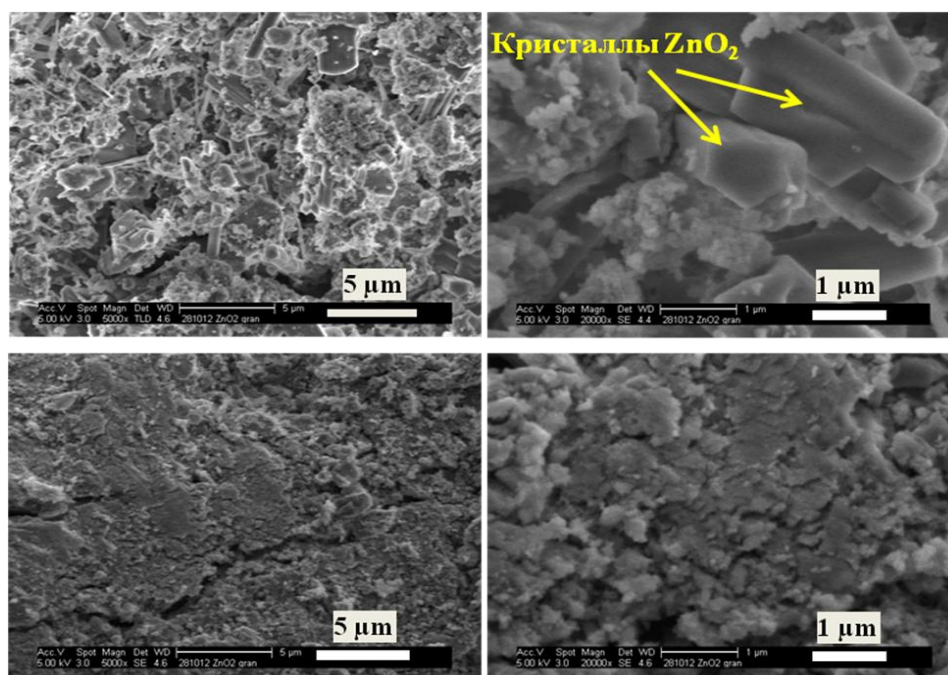


Рис. 10. Микрофотографии среза (вверху) и поверхности (внизу) гранулы пероксида цинка.

В дальнейшем проведено сравнительное изучение стабильности в токе влажного углекислого газа порошка чистого ZnO_2 (образец 1') и экспериментальных образцов гранулированного пероксида цинка, полученных с использованием в качестве капсулирующего агента полифосфата натрия с концентрацией 1, 3 и 5% (образцы 3', 4', 5', соответственно) и без использования такового (образец 2'). Результаты проведенного исследования, приведенные на рис. 11, показывают, что грануляция пероксосиликатом без добавления капсулирующего агента приводит к стабилизации пероксида цинка, что, вероятно, связано с формированием малорастворимого силиката цинка на поверхности кристаллов. Однако влажный углекислый газ активен по отношению к силикату цинка, поэтому использование инертного капсулирующего агента полифосфата натрия

приводит к дополнительной стабилизации продукта. Время полуразложения в токе влажного углекислого газа составляет 73, 90, 120, 104 и 105 часов для образцов 1'-5', соответственно. Таким образом, использование в качестве капсулирующего агента 1% раствора полифосфата натрия является наиболее эффективным, как и в случае стабилизации перкарбоната натрия, и позволяет увеличить время полуразложения гранулированного пероксида цинка более чем на 30% по сравнению с некапсулированным продуктом.

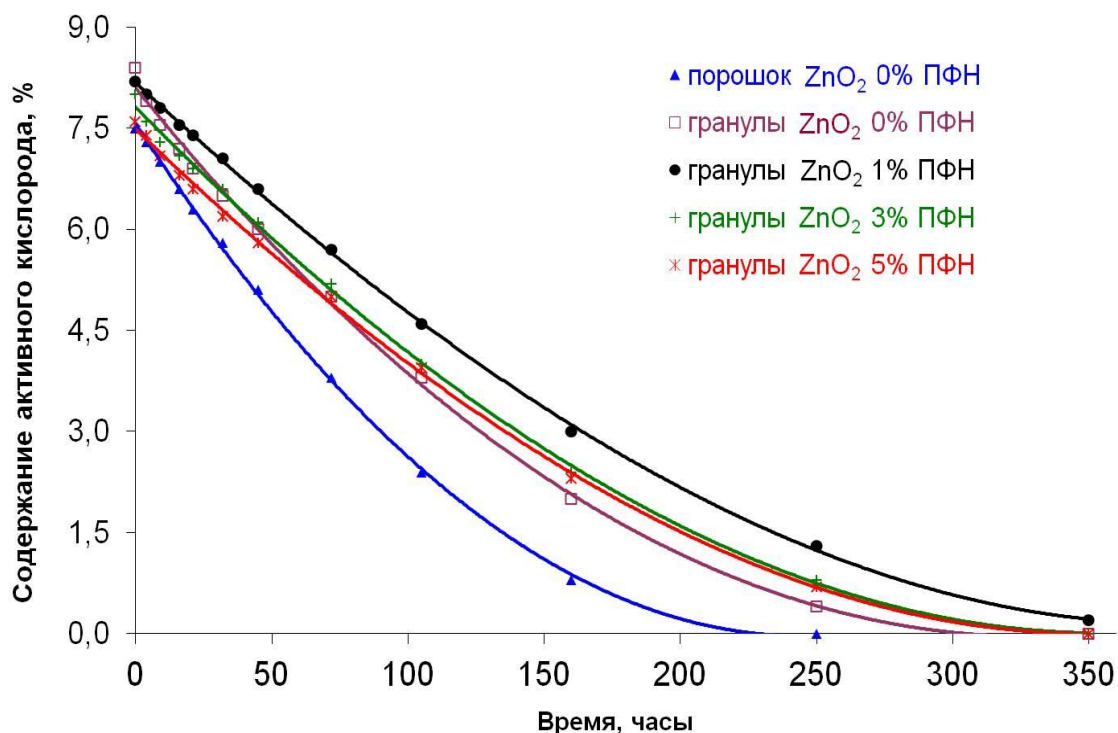


Рис. 11. Изменение содержания активного кислорода в зависимости от времени нахождения в токе влажного углекислого газа в гранулах пероксида цинка, полученных с использованием раствора полифосфата натрия различной концентрации (1, 3 и 5%) и без капсулирующего агента.

ВЫВОДЫ

1. Разработан процесс совмещенной грануляции и капсуляции в производстве твердых источников активного кислорода, который обеспечивает стабилизацию пероксидсодержащего вещества за счет формирования покрытия на поверхности гранул продукта в одной технологической стадии. Разделение гранулирующего и капсулирующего агентов в процессе сушки и формирование капсулирующего покрытия осуществляется за счет больших различий в значениях растворимости компонентов исходного раствора.

2. Разработана и сконструирована лабораторная установка сушилка-гранулятор для получения экспериментальных образцов твердых источников активного кислорода с использованием совмещенного процесса грануляции и капсуляции. Получены гранулы твердых источников активного кислорода - перкарбоната натрия и пероксида цинка с использованием в качестве капсулирующих агентов полифосфата натрия, оксиэтилидендифосфоновой и нитрилотриметилфосфоновой кислот.

3. Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что использование совмещенного процесса грануляции и капсуляции в производстве твердых источников активного кислорода позволяет получить капсулирующее покрытие на поверхности гранул продукта в одной технологической стадии.

4. Разработан новый эффективный метод оценки стабильности твердых источников активного кислорода, который заключается в измерении содержания активного кислорода в образце в зависимости от времени его нахождения в токе влажного углекислого газа. Мерой стабильности продукта предложено считать период полуразложения в токе влажного углекислого газа, т. е. время, за которое содержание активного кислорода в исследуемом образце снижается вдвое по сравнению с исходным.

5. Показано, что использование полифосфата натрия или оксиэтилидендифосфоновой кислоты в совмещенном процессе грануляции и капсуляции в качестве капсулирующих агентов с концентрацией в исходном растворе равной 1% наиболее эффективно стабилизирует пероксидсодержащий продукт.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Жубриков А.В.**, Легурова Е.А., Гуткин В., Уваров В., Хитров Н.В., Lev O., Трипольская Т.А., Приходченко П.В. Исследование перкарбоната натрия, гранулированного силикатом натрия, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. №9. С.1526 – 1529.

2. Медведев А.Г., **Жубриков А.В.**, Бобров Д.А., Михайлов А.А., Артемов А.В., Приходченко П.В. Перспективный метод оценки стабильности твердых форм пероксида водорода // Вода: химия и экология. 2012. №3. С. 65-69.

3. Легурова Е.А., Приходченко П.В., Федотов М.А., **Жубриков А.В.**, Хабибулин Д.Ф., Трипольская Т.А. Полимеризация соединений кремния в реакциях с пероксидом водорода // Тезисы докладов XVII Украинской конференции по неорганической химии. Львов. 15 – 19 сентября 2008. С. 95.

4. Медведев А.Г., Чураков А.В., **Жубриков А.В.**, Трипольская Т.А., Лев О., Новоторцев В.М., Приходченко П.В. Кристаллические пероксигидраты аминокислот // Тезисы докладов V конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Москва. 1-30 ноября 2010. С. 44.

5. Медведев А.Г., Чураков А.В., **Жубриков А.В.**, Трипольская Т.А., Лев О., Новоторцев В.М., Приходченко П.В. Кристаллические пероксигидраты – модельные соединения для исследования водородных связей пероксида водорода // Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Суздаль. 6-11 ноября 2011. С. 275-276.

6. Медведев А.Г., Чураков А.В., **Жубриков А.В.**, Трипольская Т.А., Лев О., Новоторцев В.М., Приходченко П.В. Исследование водородных связей молекул пероксида водорода в кристаллических пероксигидратах // Тезисы докладов XIX Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 25-30 сентября 2011. Т. 2. С. 428.