

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕМИВОДНОГО ДИНАТРИЙФОСФАТА

Никандров М.И.<sup>1</sup>, Никандров И.С.<sup>1</sup>, Суругина Т.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск, Россия (606026, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: surovegina-1962@mail.ru

Изучено распределение примесей мышьяка между равновесным насыщенным раствором и выпадающими кристаллами семиводного динатрийфосфата. Показано уменьшение выхода кристаллов в 1,3 раза с уменьшением средней температуры интервала кристаллизации соли от 48<sup>0</sup> до 38<sup>0</sup> (градусов). Дробной кристаллизацией показана возможность получения динатрийфосфата, удовлетворяющего нормам соли реактивной квалификации «чистый» при организации до 3 циклов возврата маточного раствора на содорастворение. Коэффициент распределения примеси мышьяка равен 27-44. Фракционным анализом кристаллов показано, что наибольшую долю примеси мышьяка содержат кристаллы размером 100-250 мкм. Из-за возрастания захвата маточных включений в процессе полинуклеарного роста кристаллов до стабильного размера. При дальнейшем росте кристаллов (сверх 200-250 мкм) доля примесей мышьяка в кристаллах понижается. Семиводный динатрийфосфат после трех циклов возврата маточника содержит, %: нерастворимых в воде – менее 0,007, тяжелых металлов – менее 0,0014 и соединений мышьяка – менее 0,0012.

Ключевые слова: динатрийфосфат, кристаллизация, примеси, распределение, мышьяк.

## THE DISTRIBUTION OF IMPURITIES DURING CRYSTALLIZATION SEMIMODULE OF DISODIUMPHOSPHATE

Nikandrov M. I.<sup>1</sup>, Nikandrov I. S.<sup>1</sup>, Surovegin T. Y.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nizhny Novgorod State Technical university n.a. R.E. Alekseev, Dzerzhinsk. Russia (606029, Dzerzhinsk, avenue of Gaidar, 49), e-mail: surovegina-1962@mail.ru

We studied the distribution of impurities of arsenic equilibrium between the saturated solution and a drop-down crystals semimodule of disodiumphosphate. Shows a decrease in the output of the crystals 1.3 times with decreasing average temperature interval of crystallization of salt from 48<sup>0</sup> to 38<sup>0</sup> (degrees). Fractional crystallization of the possibility of obtaining disodiumphosphate, satisfying the norms of salt reactive training net at the organization up to 3 cycles of returning the mother liquor to siderastrea. The distribution coefficient of an impurity of arsenic is equal 27-44. Fractional analysis of the crystals shows that the largest share of arsenic impurities contain crystals of 100-250 mcm. Due to the increasing capture of uterine inclusions in the process poliocosanol crystal growth to a stable size. In this interval increase usurpation equilibrium solution by polynuclear growth crystal. With the further growth of the crystals (in excess of 200-250 mcm) fraction of arsenic impurities in the crystals is reduced. As centripetal after three cycles of return of the mother liquor contains, %: insoluble in water less 0,007, heavy metals less 0,0014 and arsenic compounds - less 0,0012.

Keywords: disodiumphosphate, crystallization, impurity, distribution, arsenic.

Семиводный динатрийфосфат является перспективным концентрированным продуктом доля основного вещества, в котором в 1,34 раза выше, чем в ранее выпускавшемся двенадцативодном динатрийфосфате [1].

Предложено получать семиводный динатрийфосфат по циркуляционной безупарочной энергосберегающей технологии [2, 3]. При рецикле маточного раствора на стадию приготовления нейтрализующей содовой суспензии в нейтрализованном растворе постепенно происходит накопление примесей, и концентрация их растет. Одновременно повышается и доля примесей в выделяемых кристаллах семиводного динатрийфосфата до значений превышающих допустимый уровень примесей в двухзамещенном фосфате натрия,

используемом в пищевой, и фармацевтической промышленности [3, 4]. Для оптимизации технологического режима получения семиводного динатрийфосфата необходимо получить данные по межфазному распределению примесей при выделении из раствора кристаллов двухзамещенной соли.

### Цель работы

Получение, отсутствующих в литературе, сведений по распределению примесей в равновесных маточных растворах и кристаллах семиводного динатрийфосфата выпадающего из раствора.

### Экспериментальная часть

Исходные растворы готовили нейтрализацией термической фосфорной кислоты [5], суспензией соды в маточном растворе фосфата натрия до значения pH 8,3. 100 гр нейтрализованного раствора охлаждали со скоростью  $2 \pm 0,2$  град/час от  $48,3^{\circ}\text{C}$  до  $35,4^{\circ}\text{C}$ . По достижении конечной температуры охлаждения суспензию выпавших кристаллов выдерживали при конечной температуре в течение 1 часа и разделяли фильтрацией. Отжатые кристаллы промывали 20 мл ацетона, сушили при температуре  $105^{\circ}\text{C}$  и анализировали на содержание примесей мышьяка по методике [5]. Одновременно на содержание мышьяка анализировали исходный раствор и полученный маточник для составления баланса. Коэффициент распределения примесей мышьяка ( $K_p$ ) определили по уравнению:

$$K = \frac{m_M \cdot c_M}{m_K \cdot c_K} \quad (1)$$

где  $m_K$  и  $m_M$  – массы равновесных соответственно раствора и кристалла;

$c_M$  и  $c_K$  – доли мышьяка в равновесных фазах, % масс.

Маточник использовали для приготовления содовой суспензии, применяемой для нейтрализации кислоты.

### Результаты и их обсуждение

Анализ баланса поступления примесей, наличие которых в динатрийфосфате ограничено стандартом, показывает, что 97,5% хлоридов, 75,8% железа и нерастворимых в воде веществ приходит с содой (табл.1).

Таблица 1

Состав сырья и семиводного динатрийфосфата

Показатель	Термическая кислота по ГОСТ 10678-86	Экстракционная кислота «улучшенная»	Вода по ГОСТ 5100-73	Динатрийфосфат	
				по ТУ 2143-021-5761689-98	после 7 циклов возврата маточника
Доля хлоридов,	0,01	-	0,5	0,05	0,03

% не более					
Сульфатов, % не более	0,015	0,35	0,05	0,03	0,013
Нитратов, % не более	0,0005	-	-	0,003	0,0005
Железа, % не более	0,01	0,04	0,003	0,003	0,0022
Тяжелых металлов, % не более	0,002	0,001	-	0,002	0,00016
Мышьяка, % не более	0,005	0,0005	-	0,0002	0,00011
Фторсоединени я, % не более	-	0,005	-	0,0002	0,0002
Взвешенные вещества, % не более	0,01	0,05	0,04	0,0002	0,002

Примеси нитратов, сульфатов, соединений фтора, свинца и тяжелых металлов, мышьяка полностью приходят с используемой фосфорной кислотой. При достижении pH раствора 3,8-4,5 в ходе нейтрализации кислоты содой фосфаты полуторных окислов и соединения фтора, тяжелых металлов осаждаются и удаляются на фильтре вместе со взвешенными веществами. В фильтрованном растворе остаются примеси хлоридов и соединений мышьяка. Они при рецикле маточного раствора на содорастворение будут постепенно копиться в нейтрализованном растворе. В результате доля этих примесей может расти и в полученных кристаллах фосфата. Поскольку доля хлоридов в кристаллах существенно ниже допустимой нормы содержания в динатрийфосфате, то качество определяется примесями соединений мышьяка.

Исследование дробной кристаллизации семиводного динатрийфосфата показало, что в интервале температур 48-45<sup>0</sup>C выпадающие кристаллы содержат примеси мышьяка меньше чем при кристаллизации в интервале температур 38-35<sup>0</sup>C (табл. 2). С понижением средней температуры кристаллизации с 48<sup>0</sup>C до 35<sup>0</sup>C коэффициент межфазного распределения примеси мышьяка уменьшается с 44 до 27 в 1,6 раза. Одновременно уменьшается и выход кристаллов в расчете на 1 градус охлаждения раствора с 29 % до 22 % от общей массы кристаллов, выпадающих за весь интервал охлаждения раствора с 48<sup>0</sup>C до 35<sup>0</sup>C.

Таблица 2

Влияние температурного интервала кристаллизации на выход кристаллов и коэффициент распределение примеси мышьяка

Скорость охлаждения, град/час	Температура кристаллизации, <sup>0</sup> C		Выход кристаллов, в % от общего	Коэффициент распределения, Кр
	Начальная	Конечная		
2	48	34,5	100	36
3	48	34,5	100	35
4	48	34,5	100	27
6,4	48	34,5	100	11

11	48	34,5	100	15
2	48	45	29	44
2	45	42	24,5	36
2	42	39	22,5	29
2	38,5	35,5	21,6	27

С понижением средней температуры выделения фракции кристаллов с 46,5<sup>0</sup>С до 36,5<sup>0</sup>С доля примесей мышьяка в получаемых кристаллах возрастает практически с 0,0002% масс. до 0,0031% масс.

Динатрийфосфат, полученный при охлаждении раствора в интервале 48-35<sup>0</sup>С, имеет состав, приведенный в табл. 3.

Исследование влияния скорости охлаждения раствора на содержание примеси мышьяка в кристаллах показало, что с увеличением ее с 2 до 11 град/час коэффициент распределения примеси уменьшатся с 35 до 11 (при скорости охлаждения 6,4 град/час), а далее возрастает вновь до 15 при скорости охлаждения 11 град/час. Вероятно, это связано с увеличением доли маточных включений в кристаллы, формирующиеся в ходе полинуклеарной кристаллизации семиводного динатрийфосфата. Уменьшение захвата маточника можно объяснить уменьшением размера кристаллов при скоростях охлаждения более 7 град/час. Следовательно, в качестве оптимальной, следует рекомендовать, скорость охлаждения 3-5 град/час.

Таблица 3

Качество семиводного динатрийфосфата

Показатель качества	Состав динатрийфосфата после числа циклов возврата маточника			ДНФ двенадцативодный по ГОСТ квалификации «чистый»
	1	3	7	
Доля основного вещества, %	99,3	99,3	99,3	не менее 99
рН раствора	9,2	9,2	9,2	9,1-9,5
Нерастворимые в воде, % не более	0,006	0,006	0,007	0,01
Сульфаты, % не более	0,02	0,024	0,03	0,03
Хлориды, % не более	0,003	0,005	0,008	0,005
Железа, % не более	0,0023	0,0026	0,0026	0,003
Магний, % не более	0,002	0,0028	0,0031	0,003
Мышьяка, % не более	0,00018	0,0012	0,003	0,001
Тяжелых металлов, % не более	0,0016	0,0014	0,00023	0,002

Как видно из таблицы 3, получаемый динатрийфосфат за счет преимущественного распределения примесей в равновесном растворе удовлетворяет требованиям к качеству

динатрийфосфата двенадцативодного реактивной квалификации «чистый» по всем показателям качества после подсушки до остаточной влажности не более 0,5% масс. даже после 3 циклов возврата маточного раствора на содорастворение.

Снижение коэффициента распределения примесей при понижении средней температуры кристаллизации объясняется увеличением пересыщения [4] в растворе и его вязкости.

Анализ отдельных фракций кристаллов после отсева единого образца показал, что максимальное содержание примесей мышьяка характерно для кристаллов с размером частиц 100-150 мкм (0,00034%). При размере частиц от 50 до 300 мкм (рис.1) доля примеси мышьяка в кристаллах превышает среднее содержание мышьяка в использованном общем образце динатрийфосфата (0,00014%).

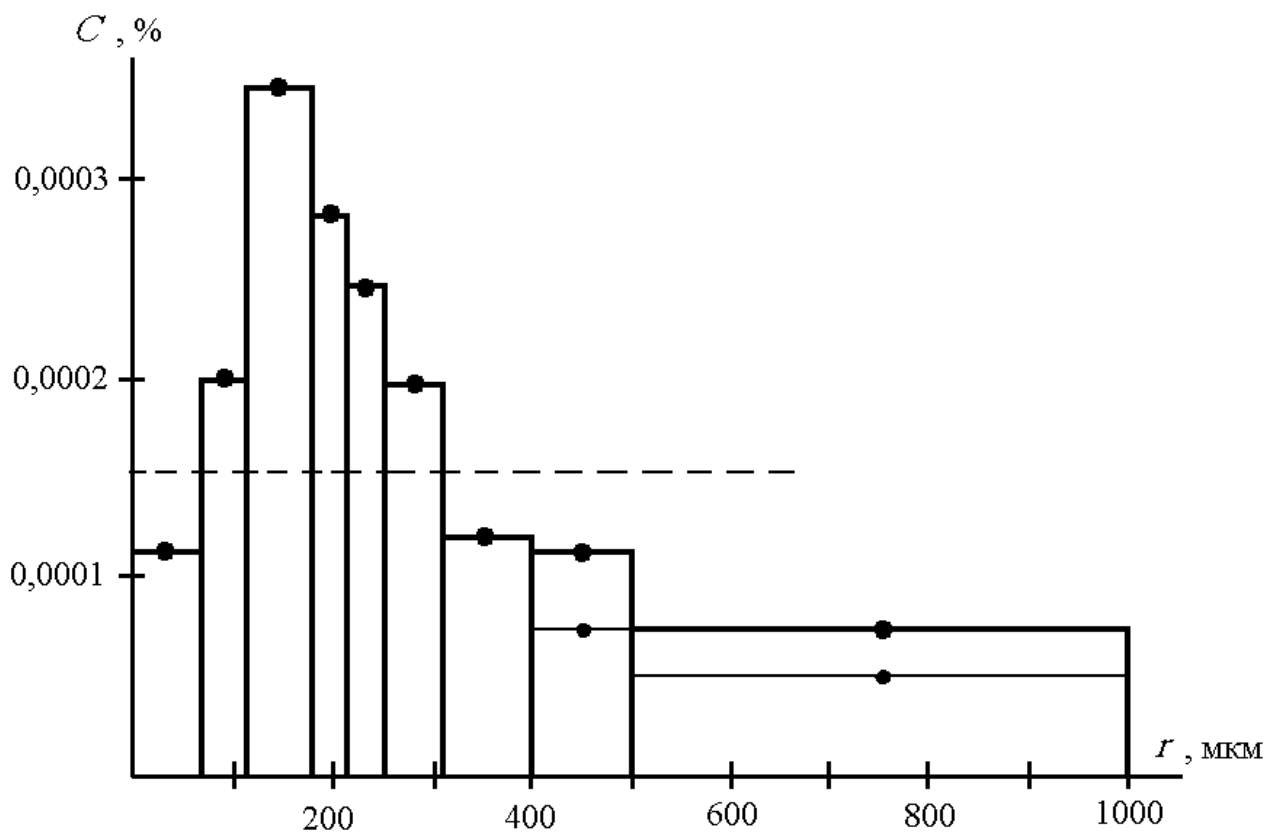


Рис. 1. Влияние размера частиц ( $r$ ) кристаллов во фракции на долю ( $C$ ) примеси мышьяка в них

В более крупных кристаллах (400-1000 мкм) содержание примеси мышьяка понижается. Эти данные косвенно подтверждают полинуклеарный механизм кристаллизации динатрийфосфата. При формировании кристаллов соответствующих устойчивым зародышам (30-50 мкм) захват маточного раствора относительно мал. Во фракциях кристаллов соответствующих коагуляции устойчивых ассоциатов до момента образования стабильных кристаллов (> 200-250 мкм) захват маточных включений резко возрастает (> 0,0002%). При

дальнейшем росте кристаллов маточных включений становится относительно меньше. При размере частиц 500-1000 мкм доля мышьяка примерно в 2 раза меньше по сравнению со средним содержанием мышьяка в общей навеске.

### **Заключение**

1. Кристаллизация семиводного динатрийфосфата проходит по полинуклеарному механизму.
2. Более чистые кристаллы получаются при скорости охлаждения раствора 3-5 град/час.
3. Дробной кристаллизацией в интервале температур 48 - 44 градуса может быть выделена соль реактивной квалификации «чистый».

### **Список литературы**

1. Никандров М.И., Никандров И.С. Разработка приемов совершенствования производства солей // Современные проблемы науки и образования. – 2013. - № 6; URL: <http://www.science-education.ru/113-11239>.
2. Никандров М.И., Никандров И.С., Ефимова Е.О. Способ получения динатрийфосфата семиводного. Патент РФ №2277067, МПК C01B25/30, заявлен 24.10.04, опубл. 25.05.06, бюл.№15.
3. Никандров М.И. Исследование кристаллизации фосфатов натрия // Современные проблемы науки и образования. – 2012. - № 3; URL: <http://www.science-education.ru/103-6154>.
4. Никандров М.И., Никандров И.С. Пересыщение в растворах при кристаллизации фосфатов натрия // Современные проблемы науки и образования. – 2012. - № 4; URL: <http://www.science-education.ru/104-6507>.
5. ТУ 2148-021-05761689-98. Натрий фосфорнокислый двухзамещенный (двенадцативодный).

### **Рецензенты:**

Луконин В.П., д.т.н., профессор, генеральный директор ФГУП «НИИ полимеров им. академика В.А. Каргина», г. Дзержинск;

Ширшин К.В., д.т.н., профессор, заместитель директора по НИР НИИ Полимеров им. академика В.А. Каргина», г. Дзержинск.