

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Никандров М. И.

*Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета. г. Дзержинск (606029, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49) e-mail: mnnd@mail.ru*

Изучено влияние числа молекул воды кристаллогидрата на скорость роста кристаллов. Определены абсолютное и относительное пересыщение растворов, средний диаметр кристаллов, скорость фильтрации и съём осадка на фильтре. Относительное пересыщение раствора моонатрийфосфата составляет для безводной соли 0,011–0,016, для одноводной – 0,03. Для раствора динатрийфосфата семиводного относительное пересыщение равно 0,022–0,026 и для тринатрийфосфата десятиводного – 0,012–0,015. Оптимальная скорость охлаждения раствора при осаждении моонатрийфосфата равна 2–3 град./час, динатрийфосфата семиводного – 2–2,5 град./час и тринатрийфосфата десятиводного – 8 град./час. Даны значения констант скорости кристаллизации фосфата натрия. Показано влияние гидратности соли на её величину. Показано наличие зависимости величины пересыщения от скорости охлаждения раствора. Определены коэффициенты межфазного распределения примесей мышьяка. Величина коэффициента определяется условиями диффузии в растворе.

Ключевые слова: фосфаты натрия, кристаллизация, скорость, пересыщение, гидратность, влияние.

## THE STUDY OF CRYSTALLIZATION OF SODIUM PHOSPHATES

Nikandrov M. I.

*Dzerzhinsky Polytechnic Institute of Nizhegorodsky Technical University, Dzerzhinsk, Russia (606029, Dzerzhinsk, avenue of Gaydar, 49) e-mail: [mnnd@mail.ru](mailto:mnnd@mail.ru)*

We studied the influence of the number of molecules of water crystalhydrate on the speed of crystal growth. Defines the absolute and relative supersaturation solutions, the average diameter of the crystals, the speed of filtration and extraction of sludge on the filter. The relative abundance of the solution sodium biphosphate is for the waterless salt 0,011–0,016, for 1-hydrate of 0.03. For the solution of sodium hydrogen phosphate 7-hydrate relative supersaturation is 0,022–0,026 and for the solution of sodium phosphate [normal] 10-hydrate is 0,012–0,015. The optimal rate of cooling of the solution during the deposition of sodium biphosphate is equal to 2–3 deg./hour, during the deposition of sodium hydrogen phosphate 7-hydrate is 2–2, 5 deg./hour and during the deposition of phosphate [normal] 10-hydrate is 8 deg./hour. Given the values of the constant of the speed of crystallization of sodium phosphate. The influence of number of molecules of water crystalline hydrate of salt on its value. It has been shown that dependence of supersaturation on the speed of cooling of the solution. Ratios were determined interphase distribution of impurities of arsenic. The value of the coefficient is determined by the conditions of diffusion in solution.

Keywords: sodium phosphates, crystallization, speed, the supersaturation, number of molecules of water crystalline hydrate, the influence.

**Введение.** Более концентрированные фосфаты натрия выделяют из растворов политермической кристаллизации. В зависимости от условий получают продукт в виде безводных солей кристаллогидратов с различным числом молекул воды в них. Кристаллизация проходит из пересыщенных растворов. Величина пересыщения влияет на размер и габитус выделенных кристаллов, а также на захват маточного раствора в ходе роста кристаллов, а, следовательно, чистоту получаемых солей. Размеры выделяющихся кристаллов, влияющие на их фильтрующие свойства, в значительной мере определяются скоростью роста кристаллов, а, следовательно, и величинами достигаемых в растворе пересыщений.

**Цель работы.** Определение отсутствующих в литературе сведений по пересыщениям в растворах, насыщенных одно-, двух- и трехзамещенными фосфатами натрия, выявление влияния степени пересыщения на скорость роста и чистоту получаемых кристаллов.

### **Экспериментальная часть**

Для исследования растворы фосфатов получали нейтрализацией 73 % фосфорной кислоты едким натром с последующим разбавлением раствора до необходимого состава. Раствор в реакторе охлаждали водой. Скорость охлаждения регулировали температурой воды и интенсивностью подачи хладагента. При достижении температуры опыта охлаждение прекращали, систему выдерживали в течении 1 часа и суспензию разделяли при разрежении 400 мм рт. ст., на воронке Бюнхера, площадью фильтрации 0,005 м<sup>2</sup>. Высушенные кристаллы анализировали на содержание пентаоксида фосфора фотоколориметрически, гидратной влаги (весовым методом) и мышьяка (фотоколориметрически) [5].

Величину пересыщения определяли по разности концентрации раствора в момент осаждения первых кристаллов соли и в насыщенном при данном переохлаждении раствора. Относительное пересыщение принимали как отношение абсолютного пересыщения к доле соли в пересыщенном растворе.

### **Результаты и их обсуждения**

В соответствии с равновесной растворимостью в бинарных системах возможно осаждения для моонатрийфосфата (МНФ) – двух-, одно- и безводной соли; для динатрийфосфата (ДНФ) – двенадцати-, семи-, двух- и безводной соли; для тринатрийфосфата (ТНФ) – двендцати-, десяти-, восьми- и безводной соли. Параметры перитектических точек приведены в таблице 1.

Результаты исследования кристаллизации индивидуальных фосфатов натрия приведены в таблице 2.

Сравнение полученных результатов показывает, что при понижении температуры насыщенных растворов одновременно с увеличением их вязкости, возрастанием гидратности равновесных с раствором кристаллогидратов, повышается величина достигаемых пересыщений в растворах. Числа замещающих ионов натрия одновременно с уменьшением растворимости фосфата снижаются величины пересыщения в растворах с 1–2,6 % для моонатрийфосфата, до 0,7–1,6 % для динатрийфосфата и до 0,15–0,6 % для тринатрийфосфата. Это приводит к уменьшению размеров осаждающихся кристаллов, особенно для кристаллогидратов с большим содержанием воды. Для тринатрийфосфата при скоростях охлаждения 6–12 град./час скорости образования зародышей и их роста меняются симбатно, и получаемые кристаллы имеют размеры частиц 0,2–0,3 мм. Для моонатрийфосфата и динатрийфосфата

даже при скорости охлаждения 5 град./час основная часть кристаллов имеет размеры частиц коагуляции (до 100 мкм)

Таблица 1. Перитектические точки диаграмм растворимости фосфата натрия – вода [4]

Фосфат натрия	Число молекул в равновесных фазах	Доля фосфата в насыщенном растворе, % масс	Температура, °С
МНФ	МНФ*2 – МНФ*1	58,0	40,8
	МНФ*1 – МНФ	61,0	57,4
ДНФ	ДНФ*12 – ДНФ*7	30,0	35,4
	ДНФ*7 – ДНФ*2	43,4	48,3
	ДНФ*7 – ДНФ*2	51,5	95,2
	ДНФ*2 – ДНФ		
ТНФ	ТНФ*12 – ТНФ*10	25,0	54
	ТНФ*10 – ТНФ*8	39,6	85
	ТНФ*10 – ТНФ*8	48,7	114
	ТНФ*8 – ТНФ		

Как видно из рисунка 1, в связи с уменьшением в растворе доли свободной воды из-за образования в нем гидратных ансамблей, близких по составу к кристаллогидрату равновесной твердой фазы, константа скорости кристаллизации мононатрийфосфата понижается в  $\approx 3$  раза, для динатрийфосфата константа скорости кристаллизации снижается в  $\approx 2,2$  раза и для тринатрийфосфата уменьшается  $\approx 1,8$  раз. Аналогично происходит снижение линейной скорости роста кристаллов (рисунок 2)

Таблица 2. Кристаллизация фосфатов натрия

Фосфат натрия	Доля в растворе, % масс	Скорость охлаждения, град./час	Пересыщение, % масс	Средний диаметр кристаллов, мм	Съем осадка на фильтре, кг/(м <sup>2</sup> час)

МНФ	53	5	2,6	0,095	160
	61	5	2,1	0,110	206
		4	1,9	0,176	340
		2	1,7	0,210	600
		5	2,4	0,130	210
	67	4	2,0	0,190	390
		2	1,1	0,220	600
		1	0,7	0,240	660
ДНФ	28,2	4	1,6	0,070	200
	41,4	2,2	0,92	0,200	390
		5,4	1,2	0,065	160
		3,2	0,9	0,120	260
		1,7	0,8	0,220	920
	45,6	5,2	1,0	0,110	350
		3,5	0,8	0,230	580
		2	0,7	0,310	1050
ТНФ	25	10	0,6	0,130	280
	36,6	8	0,5	0,160	600
		4	0,43	0,190	810
		12	0,4	0,146	440
		8	0,35	0,200	780
		6,5	0,3	0,250	900
		3	0,2	0,290	960
		14	0,34	0,150	520
	46,8	10	0,3	0,210	640
		6	0,24	0,260	960
		4	0,15	0,320	1100

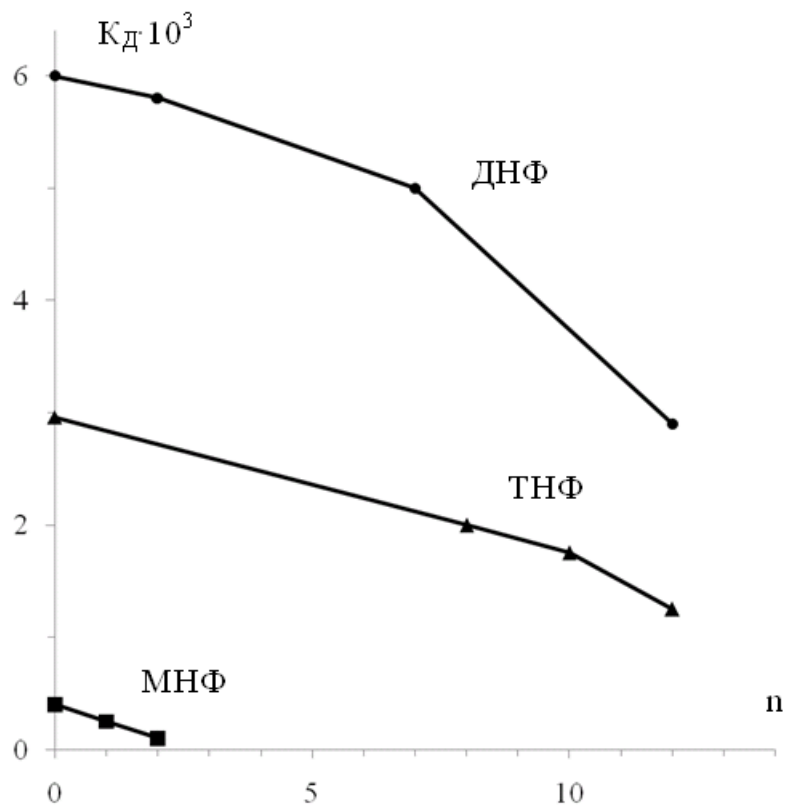


Рисунок 1. Влияние гидратности соли (n) на константу скорости кристаллизации  $K_d$ , м/с

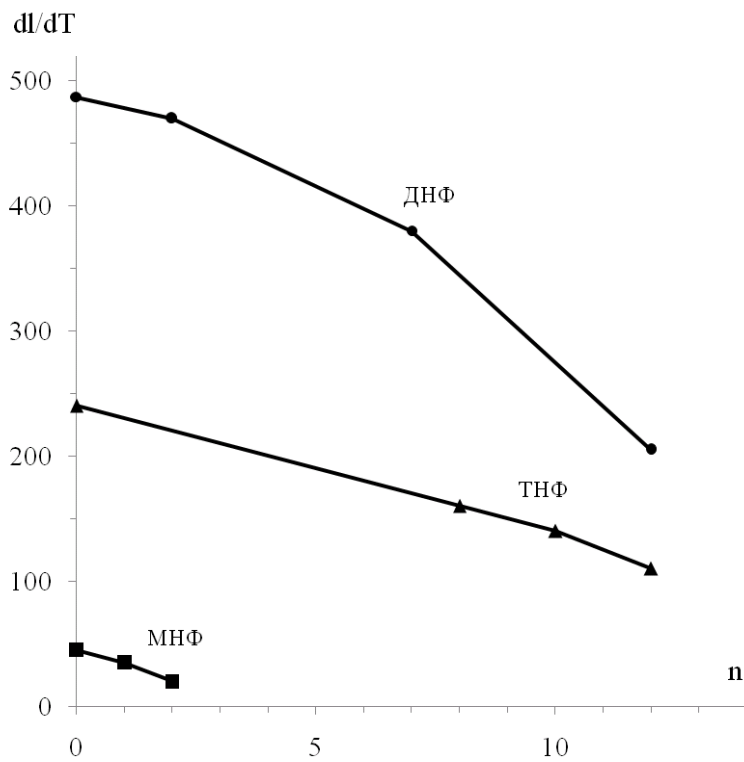


Рисунок 2. Влияние гидратности соли (n) на линейную скорость роста кристаллов  $dl/dT$ , мм/час

Максимальная скорость роста кристаллов имеет место у динатрийфосфата, наименьшая скорость – у мононатрийфосфата.

Для оптимальных условий получения изометричных, хорошо фильтрующихся кристаллов константа скорости кристаллизации ( $K_d$ , м/сек. и линейная скорость роста кристаллов ( $dl/di$ , мм/час) определяются для соответствующих безводных фосфатов с учетом гидратности (числа молей воды  $n$ ) осаждающегося кристаллогидрата.  $K_d = K_{d0}/(1+n)^{0.5}$  и  $dl/di = (dl/di)/(1+n)^{0.5}$

Таким образом, кристаллизация более водных солей фосфатов натрия, равной замещенности, проходит из более вязких растворов, что приводит к уменьшению скорости роста кристаллов.

Анализ выпавших кристаллов на содержание мышьяка показал, что основная часть его остаётся в маточном растворе. При осаждении семиводного динатрийфосфата коэффициент распределения примеси ( $K_p$ ) равен 16–26, для осаждения двухводного динатрийфосфата –  $K_p = 23–29$ . С ростом скорости охлаждения в пределах 1–5 град./час коэффициент распределения мышьяка больше чем у динатрийфосфата и равен 70–78, а для двухводного 52–58. Это объясняется лучшим условием диффузии из-за меньшей вязкости раствора. Полученный мононатрийфосфат безводный содержит 0,00002 % мышьяка, одноводный – 0,000024 (допустимо 0,00050 %), динатрийфосфат семиводный содержит менее 0,00020 % мышьяка (допустимо для высшего качества 0,00025 %).

### **Заключение**

Константа скорости кристаллизации кристаллогидратов определяется величиной скорости роста кристаллов безводной соли, и она уменьшается с ростом гидратности осаждающейся соли.

Коэффициента распределения примеси мышьяка с ростом гидратности кристаллогидрата также уменьшается.

### **Список литературы**

1. Никандров М. И., Ефимова Е. О., Никандров И. С. Способ получения безводного мононатрийфосфата. Патент РФ № 2340549, приоритет 16.02.07, опубл. 10.12.08, бюл. № 34.
2. Никандров М. И., Ефимова Е. О., Никандров И. С. Способ получения семиводного динатрийфосфата. Патент РФ № 2 277 067, С01 в 21/30, приоритет 04.10.04, опубл. 27.05.06, Бюл № 15.
3. Никандров М. И., Никандров И. С. Способ получения десятиводного тринатрийфосфата, Патент РФ № 2275328., Бюлл. Изобретений № 12. 2006.

4. Позин М. Е. «Технологии минеральных солей». Л.: Химия, 1974. Изд. 4-е. 862 с.
5. Позин М. Е., Копылев Б. А., Гумаркина Н. П., Бельченко Г. В. Практическое руководство по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1978. 324 с.

**Рецензенты:**

Луконин Вадим Павлович – доктор технических наук, профессор, генеральный директор Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В. А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ Полимеров»), г. Дзержинск.

Ширшин Константин Викторович – доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В. А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ Полимеров») по научной работе, г. Дзержинск.