

УДК 661.632

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Никандров М.И., Никандров И.С.

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

Определена равновесная растворимость в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Построена изотерма диаграммы растворимости в данной системе при 80 °C. Методом Схрейнемакера по пересечению линий состава равновесных растворов и исходных систем установлен состав равновесных твердых фаз. Показано, что твердую фазу в данной системе образуют одноводный карбонат натрия и двухводный динатрийфосфат. Двойные соли в данной системе не образуются. В совместных растворах растворимость карбоната снижается, а растворимость фосфата возрастает. В эвтектическом растворе содержится 27 % карбоната натрия и 55 % динатрийфосфата. В процессе содорастворения безводный карбонат натрия метастабилен и растворяется при одновременном осаждении одноводного карбоната натрия. При времени выдержки суспензии 2–8 часов степень перехода безводного карбоната натрия в одноводную соль достигает 88 %. Превращение безводного карбоната натрия сдерживается осаждением на поверхности частиц осадка кристаллогидрата.

Ключевые слова: растворимость, карбонат натрия, динатрийфосфат.

SOLUBILITY IN SYSTEMS $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Nikandrov M. I., Nikandrov I. S.

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

The equilibrium solubility in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 80 °C was researched (the diagram is applied). The composition of equilibrium hardness phase was defined like crossing equilibrium composition lines of solutions with assistance of «Schreinemakers» method. The hardness phase in this system consist $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-2H}_2\text{O}$. The double-salt is absent in this system. In the combined solutions the solubility of sodium carbonate is decreased and the solubility of disodium hydrogen phosphate is increased. The eutectic solution contain 27 % sodium carbonate and 55 % sodium phosphate (secondary). In the process of sodium carbonate dissolution the waterless sodium carbonate is metastable and it is dissolved simultaneously with precipitation of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. It was defined that dissolution of waterless sodium carbonate in the saturated solution system pass simultaneously with precipitation of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals. If the intermixing time of suspension is 2–8 hours the sediment contain 88 % of crystalline hydrate. The total receipt is prevented of sedimentation crystalline hydrate on the surface of fraction.

Keywords: sodium carbonate, disodium hydrogen phosphate, solubility.

Введение. Применение циркуляционной технологии в производстве фосфатов натрия позволяет исключить энергоемкую стадию упарки растворов и получать фосфаты натрия в виде кристаллогидратов с меньшим содержанием гидратной воды. Получение фосфатов в более концентрированном виде повышает конкурентоспособность производства. Возврат маточных растворов на стадию приготовления содовой суспензии, используемой для нейтрализации фосфорной кислоты, позволяют повысить долю карбоната натрия в содовой суспензии до 500–540 г/л, сохраняя её высокую текучесть [1–

3]. Для расчета технологических параметров процесса содорастворения необходимы данные по равновесной растворимости в совместной системе Na_2CO_3 - Na_2HPO_4 - H_2O .

Цель работы. В связи с отсутствием в литературе сведений по совместной растворимости карбоната и фосфата натрия выполнено исследование растворимости в трехкомпонентной системе Na_2CO_3 - Na_2HPO_4 - H_2O при 80°C и скорости перехода безводного карбоната натрия в одноводную соль в процессе получения содовой суспензии.

Экспериментальная часть

Равновесное насыщение проводили в термостатированной пробирке с мешалкой и обратным холодильником. Для насыщения брали растворы динатрийфосфата, содержащие 6, 12, 20, 35 и 51 % динатрийфосфата. Суспензию выдерживали при температуре 80°C в течение 8 часов и отбирали пробу насыщенного раствора для анализа на содержание карбоната натрия (по объему CO_2 газометрически [4]) и фосфата натрия (по P_2O_5 фотоколориметрически [4]). Для изучения насыщения системы фосфатом натрия раствор, содержащий 48 % динатрийфосфата, смешивали со смесью 1 весовой части безводного карбоната натрия с 2 весовыми частями безводного динатрийфосфата, полученного обезвоживанием 12 водной соли квалификации «ХЧ» при температуре 140°C до постоянного веса. Количество соли и смеси солей соответствовало отношениям 3:1, 2:1, 15:1, 1:1, 1:2 (точки 1–5 на рисунке). Составу смеси солей соответствует точка S на диаграмме.

Состав равновесных твердых фаз установлен методом Схрейнемакерса [5] по пересечению линий, соединяющих точки состава насыщенных растворов и точек состава исходной смеси раствора с карбонатом натрия или смесью солей.

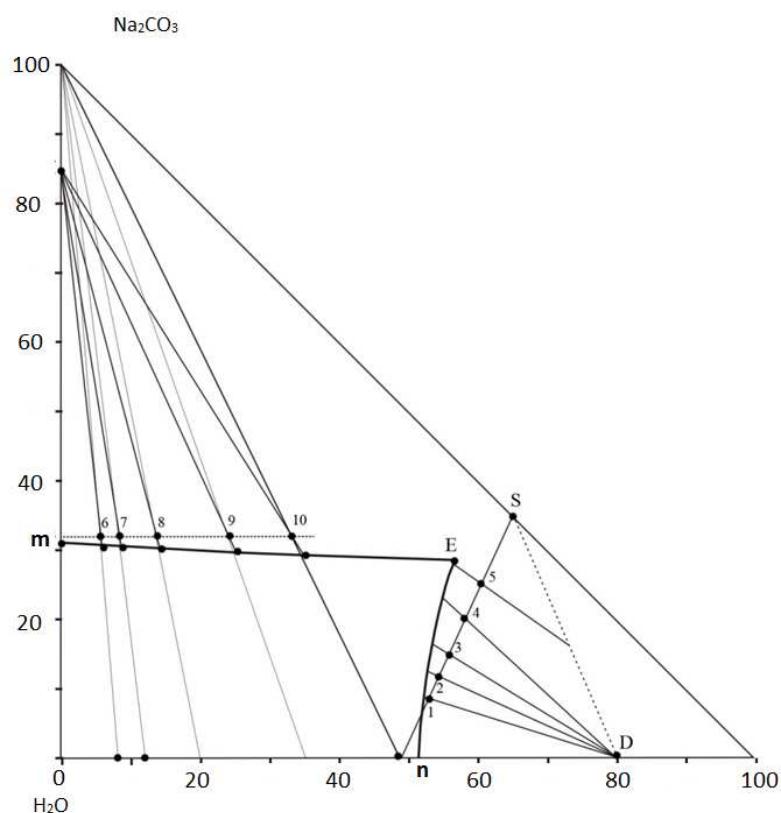
В твердой фазе содовой суспензии определяли долю гидратной влаги весовым методом после сушки осадка при 120 - 140°C [6]. Перед сушкой осадок промывали ацетоном для удаления жидкой фазы и сушили в термостате при 100 - 105°C [7].

Результаты и их обсуждения

Результаты исследования представлены на рисунке в виде диаграммы состояния трехкомпонентной системы. Линия mE на диаграмме представляет растворы, насыщенные одноводным карбонатом натрия, а линия nE – двухводным динатрийфосфатом. При температуре 80°C в данной системе осаждение двойных солей и безводных индивидуальных солей не происходит.

В совместном растворе карбонат натрия высаливается более растворимым динатрийфосфатом. Растворимость его с ростом доли динатрийфосфата снижается с 31,4 % (в воде) до 27 % в растворе, содержащем 55 % динатрийфосфата. Растворимость динатрийфосфата в совместных растворах с увеличение доли карбоната натрия в нем растет с 52 % (в воде) до 55 % в растворе, содержащем 27 % карбоната натрия.

Полученные данные по равновесной растворимости позволяют полагать, что в процессе выдержки содовой суспензии безводный карбонат натрия как метастабильная фаза продолжает растворяться при одновременном осаждении одноводного карбоната натрия.



Анализ твердой фазы содовой суспензии, полученной растворением соды в 20 % растворе динатрийфосфата, на содержание гидратной влаги показывает, что по мере выдержки суспензии при температуре 80° С доля гидратной влаги в осадке составляет через 60 минут 8,6 % масс., через 120 минут она возрастает до 10,8 %, через 4 часа до 12,9 % и через 8 часов до 13,9 %. Судя по полученным данным, полный переход безводного карбоната натрия в одноводную соль, доля гидратной влаги в которой составляет 14,5 %, не достигается. Степень перехода карбоната натрия в одноводный кристаллогидрат за 8 часов составляет 88,2 % и практически не меняется с дальнейшим увеличением времени выдержки суспензии до 24 часов (88,5 %). Можно предположить, что выпадающий одновод-

ный карбонат натрия частично отлагается на поверхности кристаллов безводного карбоната натрия, экранирует поверхность растворения и препятствует дальнейшему растворению частиц соды.

В процессе приготовления содовой суспензии из-за связывания части воды в кристаллогидрат карбоната натрия доля равновесной жидкой фазы уменьшается с одновременным ростом массы равновесной твердой фазы. В результате массовое соотношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) в содовой суспензии снижается с 5,2 до 4,1–4,6.

Заключение

При температуре 80° С в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ равновесными твердыми фазами являются одноводный карбонат натрия и двухводный динатрийфосфат.

Карбонат натрия высаливается динатрийфосфатом из совместных растворов.

Список литературы

1. Никандров М.И., Никандров И.С., Ефимова Е.О. Способ получения семиводного динатрийфосфата // Патент России №2277067.2006. Бюл. №15.
2. Никандров М.И., Никандров И.С. Способ получения десятиводного тринатрийфосфата // Патент России №2275328. 2004. Бюл. №12.
3. Никандров М.И., Никандров И.С., Краснов Ю.В. Исследование кристаллизации одно-, двух- и трехзамещенных фосфатов натрия // Труды НГТУ. – 2010. – №3(82). – С. 249-254.
4. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.
5. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: Учебное пособие [под ред. М.Е. Позина]. – 4 изд., перераб. – Л.: Химия, 1980. – 368 с.
6. Таперова А.А., Васильева З.Г., Грановская А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. – М.: Химия, 1979. – 336 с.
7. Шишкин В.Л., Никандров И.С., Шипицкая Р.И. Давление паров воды и аммиака над расплавами нитроаммополифоссов // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50, № 6. – С. 1142-1144.

Рецензенты:

Луконин В.П., д.т.н., профессор, генеральный директор НИИ Полимеров им. А.А. Каргина, г. Дзержинск.

Ширшин К.В., д.х.н., профессор, заместитель директора НИИ Полимеров им. А.А. Каргина по научной работе, г. Дзержинск.